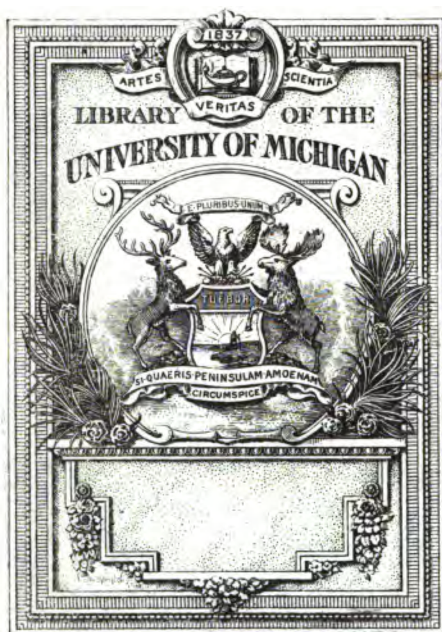

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

LEÇONS
DE CHIMIE

11045. — IMPRIMERIE GÉNÉRALE. — LAHURE
Rue de Fleurus, 9, à Paris

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇONS
DE CHIMIE

PROFESSÉES EN 1868 ET 1869

PAR MM.

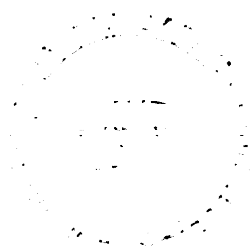
P. P. DEHÉRAIN, P. SCHUTZENBERGER, CH. FRIEDEL,
F. P. LE ROUX, A. GAUTIER, B. TOLLENS

SUJETS DES LEÇONS.

Sur l'assimilation des substances minérales par les plantes.
Sur le rôle de l'acide hypochloreux en chimie organique et sur une nouvelle classe d'anhydrides mixtes.
Sur les composés organiques du silicium.
Sur les phénomènes électro-capillaires.
De l'acide cyanhydrique, de ses homologues et de leurs isomères.
Sur quelques hydrocarbures de la série aromatique.

LIBRAIRIE HACHETTE ET C[ie]
PARIS, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 18, KÖNIGS-STRASSE

1870



SUR L'ASSIMILATION

DES

SUBSTANCES MINÉRALES

PAR LES PLANTES

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

LE 31 MARS 1868

PAR M. P. P. DEHÉRAIN

MESSIEURS,

Le sujet dont j'ai l'honneur de vous entretenir aujourd'hui est un peu étranger à vos études habituelles, le mécanisme de l'assimilation des substances minérales par les végétaux appartient sans doute plus à la physique végétale qu'à la chimie, et cependant les procédés que j'ai employés en m'efforçant de résoudre cette question délicate, sont ceux que nous employons tous dans le laboratoire. Je m'appuie constamment sur des considérations purement chimiques, et c'est là ce qui m'a encouragé à accepter l'honneur envié de porter ce soir la parole devant vous.

Les analyses de cendres sont très-nombreuses, nombre de chimistes s'y sont appliqués en France : Th. de Saussure au commencement du siècle, Berthier un peu

plus tard, depuis MM. Boussingault, Malaguti, Durocher et Péligot; en Angleterre MM. Way, Ogston et bien d'autres encore ont donné la composition des cendres de plantes entières ou d'organes séparés. De ces recherches on a tiré cette conclusion curieuse que deux plantes se développant à côté l'une de l'autre dans le même sol ne présentaient pas à la fin de leur croissance des cendres ayant même composition, mais qu'au contraire elles avaient fait une sorte de choix dans les matières minérales contenues dans l'eau qui baignait leurs racines.

Tandis qu'en incinérant des racines de betteraves et des tubercules de pommes de terre on trouve dans les cendres une notable quantité de potasse, on rencontre dans la tige du froment de la silice, et dans les graines des phosphates; les jeunes feuilles des arbres renferment surtout des phosphates et de la potasse, mais quand les feuilles sont jaunies et commencent à se flétrir, la composition des cendres a changé et le carbonate de chaux et la silice sont les éléments qui y dominent. Ainsi la composition des cendres varie non-seulement d'une plante à l'autre, elle peut même changer dans un même organe avec l'âge qu'il avait atteint au moment où on l'a séparé du végétal. Les plantes marines, qui vivent au milieu d'une dissolution complexe, n'absorbent pas non plus indifféremment tous les éléments contenus dans le liquide qui les baigne : les sulfates se rencontrent dans leurs cendres en proportions relativement plus grandes que les chlorures, bien que ceux-ci soient singulièrement plus abondants dans l'eau de la mer; on sait enfin que l'industrie utilise depuis longtemps la propriété remarquable que possèdent certains fucus de condenser dans leurs tissus une quantité sensible d'iodures, qui ne se rencontrent ce-

pendant dans l'eau de mer qu'en très-faibles proportions.

La question est donc des plus complexes; il y a quelques années on aurait pu la juger insoluble, tant on était persuadé alors que les phénomènes dont les végétaux sont le siége sont complétement différents de ceux que le chimiste ou le physicien peuvent reproduire dans le laboratoire; aujourd'hui nous n'en jugeons plus ainsi, et le brillant exemple qu'a donné notre savant confrère M. Berthelot, en reproduisant artificiellement les matières qui existent dans les êtres vivants, nous a encouragé à rechercher le mécanisme de l'absorption élective que l'analyse des cendres nous montre exister dans les végétaux.

Et d'abord, il faut renoncer à pénétrer ce mécanisme par de simples études d'anatomie végétale; des études micrographiques du chevelu des racines dans lesquelles nous avons été guidé par notre ami respecté M. Decaisne, ne nous ont montré aucune différence sensible de structure entre les organes d'absorption, entre les radicelles de plantes qui, comme les céréales ou les légumineuses, puisent dans le sol des éléments différents.

Il a fallu de même renoncer à trouver une explication des faits observés en supposant que les plantes sont susceptibles d'excrétions; en effet, cette excrétion n'a jamais pu être montrée expérimentalement avec précision, et tous les efforts qu'on a faits pour retrouver dans de l'eau distillée, où l'on plaçait une plante marécageuse qui avait vécu quelque temps dans une dissolution saline dont elle avait absorbé quelques éléments, ont été stériles; l'hypothèse émise autrefois qui, comparant le végétal à l'animal, voulait voir pénétrer dans l'organisme de celui-là toutes les matières solu-

bles qui étaient en contact avec ses racines, assister à la fixation des principes utiles et au rejet par ces mêmes racines des matières inutiles et nuisibles, comme on suit dans l'appareil digestif des animaux l'assimilation de certaines matières et l'excrétion des autres, ne saurait donc être admise. — On ne saurait cependant admettre non plus dans les racines une sorte de force mystérieuse, repoussant certains principes et admettant certains autres; les nombreuses expériences de Trinchinetti démontrent, en effet, que toute matière soluble mise en contact avec les racines d'une plante, quand bien même ces racines sont exemptes de déchirures, pénètre dans cette plante et qu'on peut l'y reconnaître à l'aide de réactifs convenables.

Nous devons donc essayer de résoudre la question qui nous est posée sans avoir recours soit à des hypothèses surannées, soit à quelques-unes de ces forces mystiques que l'imagination de nos devanciers a trop souvent enfantée pour expliquer les phénomènes dont ils ne pouvaient comprendre le mécanisme; nous n'admettons ni l'excrétion des racines comme ayant une influence réelle dans le phénomène de sélection des matières minérales par les plantes, ni une sorte de choix intelligent que feraient ces mêmes racines : les seules forces connues de la physique et de la chimie doivent suffire à nous conduire au but.

Une question importante se présente d'abord à nos recherches : à quel état se trouvent les matières minérales dans les plantes? s'y trouvent-elles simplement déposées par l'évaporation de l'eau qui y a circulé, ou bien au contraire y sont-elles en combinaison avec quelques-uns des principes immédiats qui forment les

tissus des végétaux ou qui sont contenus dans leurs cellules ?

Dans quelques cas la réponse est simple : il n'est pas douteux que la potasse, dans les raisins, dans les oseilles, soit combinée aux acides tartrique et oxalique; on peut encore extraire l'acide oxalique des betteraves, l'acide citrique des pommes de terre, et il est vraisemblable que les quantités notables de carbonate de potasse qu'on trouve dans les cendres que laissent ces plantes proviennent de la destruction par le feu de l'oxalate et du citrate de potasse. Le carbonate de chaux existe tout formé dans certaines feuilles, où M. Payen a pu le reconnaître, et dans ce cas il est évidemment déposé par l'évaporation, mais la chaux se rencontre aussi à l'état d'oxalate, ainsi que l'a observé M. Payen après Turpin et Schleiden. D'après le savant professeur du Conservatoire, cet oxalate se trouve « en cristaux irradiés groupés en sphéroïdes hérissés de pointes appartenant en apparence à des rhomboèdres, des octaèdres ou des prismes rectangulaires et terminés soit par des pyramides à quatre faces, soit par des faces irrégulières ou gradins anguleux. Ces cristaux ne sont pas régulièrement déterminables. »

Ainsi, on peut trouver les bases combinées aux acides végétaux, mais l'état que d'autres matières minérales présentent dans les plantes n'est plus si facile à déterminer et il faut avoir recours à des essais réguliers pour reconnaître si les matières minérales sont retenues en combinaison par les principes immédiats, et dans ce cas elles résistent à leurs dissolvants habituels, ou si elles sont simplement déposées dans les tissus et alors elles sont facilement dissoutes par les réactifs étendus qu'on fait agir sur elles.

Si par exemple, ainsi que nous l'avons reconnu, l'iodure de potassium, si soluble, n'est pas enlevé aux tissus d'une plante marine par des lavages multipliés à l'eau bouillante et qu'il faille calciner la plante pour extraire des cendres cet iodure, on pourra conclure avec certitude qu'il était engagé en combinaison avec les tissus; si les chlorures diminuent dans ces mêmes plantes marines après des lavages répétés, tandis que les sulfates sont plus abondants après ces lavages qu'avant qu'ils aient été exécutés, on pourra encore conclure que les sulfates se trouvaient retenus par les tissus de la plante plus énergiquement que les chlorures et que les uns formaient avec ces tissus une union assez stable que les autres n'avaient pas contractée.

L'eau n'est pas le seul réactif dont on doive faire usage, les dissolutions alcalines étendues employées à l'ébullition permettent de reconnaître que la silice est retenue bien plus énergiquement dans les tiges des céréales que dans le bois ou dans les bagasses de canne à sucre, ainsi que vous pourrez vous en assurer par le tableau ci-joint que je mets sous vos yeux.

ilice contenue dans différentes tiges avant et après les lavages avec une dissolution de potasse étendue et bouillante.

D ES N EXPÉRIENCE.	SILICE dans 100 de cendres de la plante normale.	SILICE dans 100 de cendres de la plante lavée.
Seigle en fleurs (mai 1865).	38,2	68,00
lé vert, non encore en fleurs (mai 1865).......	40,0	87,00
Paille de froment (août)...	70,0	93,00
Bois de chêne............	21,0	0,00
Bagasse de canne à sucre..	67,6	25,92
Bagasse de canne à sucre..	67,6	53,42

On remarque encore dans les feuilles des différences analogues, ainsi que le constate le second tableau dans lequel sont résumées les expériences qui ont été faites sur ce sujet :

Détermination des quantités de cendres et des quantités de silice qui existent dans* 100 *grammes de feuilles normales séchées à l'air, et dans* 100 *grammes des mêmes feuilles lavées avec la soude caustique étendue et bouillante.

ESPÈCES des feuilles incinérées.	CENDRES		SILICE		SILICE dans 100 de cendres	
	dans les feuilles normales.	dans les feuilles lavées.	dans les feuilles normales.	dans les feuilles lavées.	de feuilles normales.	de feuilles lavées.
Chêne..........	6,40	1,00	0,80	0,000	10,0	0,00
Lilas...........	5,00	0,10	0,50	0,030	10,0	3,00
Sapin (*Abies picea*).........	2,44	2,24	0,26	0,130	10,0	5,00
Marronnier......	7,40	0,80	1,40	0,030	18,0	37,00
Fougère (*Pteris aquil.*).......	12,70	2,60	4,10	0,193	32,3	7,42
Fougère........	12,70	2,70	4,10	0,180	32,3	6,66

Ainsi la silice adhère dans certains cas aux tissus végétaux avec une fixité remarquable; et bien qu'on ait quelque peine à se figurer au premier abord ces combinaisons entre des matières aussi inertes que la silice et la cellulose, il faut cependant remarquer que les combinaisons de celle-ci ne sont pas rares; non-seulement elle s'unit à l'acide azotique, mais de plus on observe dans l'industrie de la teinture des alliances sans doute tout à fait analogues. Qu'on fasse bouillir une fibre textile avec une dissolution d'alun et on reconnaîtra que cette fibre aura prélevé dans la dissolution une certaine quantité de sel soluble, que les lavages seront impuissants à enlever; ce fait

qui nous est familier nous fait concevoir comment un tissu végétal peut s'unir à une matière minérale, sans qu'on rencontre cependant dans cette union encore insuffisamment étudiée les proportions fixes qui caractérisent les combinaisons régulières.

Tous les naturalistes ont observé que dans les végétaux les matières azotées sont accompagnées de phosphates, qui les suivent dans leurs migrations et participent à leurs propriétés, comme s'ils étaient unis l'un à l'autre; si l'on écrase des pommes de terre, puis qu'on passe le jus au travers d'un linge, enfin qu'on le filtre, il sera aisé de constater dans le liquide la présence de la chaux et celle de l'acide phosphorique qui restent en dissolution dans cette liqueur neutre tant que la matière albuminoïde est soluble; mais si on coagule celle-ci par la chaleur, une grande partie du phosphate de chaux se précipite, et si on lave la matière albuminoïde jusqu'à ce qu'elle ne cède plus rien à l'eau, puis qu'on la calcine, on trouve des cendres à peu près exclusivement composées de phosphate de chaux. On ne s'est pas au reste contenté de ces expériences qualitatives; on a encore dosé l'acide phosphorique contenu dans les graines après les lavages à l'eau pure et à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et on a reconnu habituellement que l'acide phosphorique résistait à ces réactifs, par conséquent il ne présentait pas ses propriétés normales, ce qui permettait de supposer qu'il était engagé en combinaison avec la matière albuminoïde.

En résumé, nous voyons que si certaines matières minérales se rencontrent parfois dans les végétaux déposés par l'évaporation de l'eau qui a circulé dans les tissus, et nous pouvons citer comme exemple le carbonate de chaux ou la silice dans les feuilles, ma-

tières qui dans ce cas, nous le répétons, se dissolvent immédiatement dans des liquides appropriés, nous trouvons aussi les substances minérales unies à des principes immédiats à réactions nettement tranchées, telles que les bases combinées aux acides végétaux, ou même retenues par les tissus mêmes des végétaux : tels sont les iodures et sulfates dans quelques plantes marines, la silice dans les tiges des graminées, les phosphates retenus par les matières albuminoïdes que renferment les graines ou les tubercules.

Tels sont les faits que nous dévoilent les observations qui ont été faites par nos devanciers et par nous-mêmes sur l'état des substances minérales dans les plantes; il s'agit maintenant d'utiliser ces connaissances pour faire saisir à l'aide de quel mécanisme telle matière peut de préférence à telle autre pénétrer et se fixer dans le végétal.

Pour y réussir abandonnons un instant les végétaux et, à la suite de M. Th. Graham, étudions les phénomènes de *diffusion*. On sait que cet illustre savant a montré que si on plaçait à la partie inférieure d'un vase allongé et rempli d'eau distillée une dissolution saline susceptible de cristalliser, celle-ci ne tarde pas à se répandre au travers de l'eau, à se *diffuser*, tellement qu'après plusieurs jours l'eau de la partie supérieure renferme une quantité notable de la substance cristalline qui avait été introduite à la partie inférieure de ce vase.

Cette diffusion se produit encore sans difficultés au travers d'une paroi poreuse, ainsi qu'on peut s'en assurer en plaçant un vase poreux semblable à ceux qui servent à la pile de Bunsen, rempli d'eau distillée, dans une dissolution saline; après quelques jours, en effet, on remarque que le sel se diffusant au

travers de la paroi a pénétré dans l'eau distillée, et si on analyse à plusieurs reprises l'eau du vase poreux, on remarque qu'elle continue à se charger de sel tant que l'équilibre n'est pas établi, c'est-à-dire tant qu'on ne rencontre pas dans des volumes égaux des liquides intérieurs et extérieurs des quantités de sels égales.

Cet équilibre s'établit après huit ou dix jours, pour les sels qui ont été étudiés, et la nature du sel ne paraît pas avoir une influence marquée sur la rapidité avec laquelle cet équilibre s'établit; tant que la paroi poreuse reste la même, la quantité de sel qui pénètre dans le même temps reste à peu près semblable. Ainsi, et c'est là une observation qui est pour nous d'une importance capitale, tant que le vase poreux renferme seulement l'eau distillée, la diffusion s'opère avec la même rapidité quel que soit le sel, et elle ne cesse qu'autant que l'équilibre est établi des deux côtés de la paroi poreuse; mais en serait-il de même si dans l'intérieur du vase poreux on plaçait une matière capable de s'unir avec le sel contenu dans la dissolution extérieure? Il faudrait se garder de le croire.

Qu'on place, par exemple, dans un vase poreux, un acide et extérieurement un sel dont l'un des éléments a une grande tendance à s'unir avec cet acide, et la diffusion de ce sel aura lieu plus rapidement et plus complétement que lorsque le vase intérieur renferme de l'eau pure.

L'expérience comparative suivante le démontre clairement : $2^{gr},249$ de bicarbonate de potasse dans 100 centimètres cubes d'eau distillée sont placés dans un vase de verre; on immerge dans cette dissolution un vase poreux renfermant de l'eau pure. Après vingt-quatre heures, on trouve que celle-ci s'est chargée de $0^{gr},069$ de bicarbonate de potasse, c'est-à-dire que 10 centi-

mètres cubes de la liqueur extérieure renfermaient à la fin de l'expérience 0^{gr},218 de bicarbonate de potasse, et que 10 centimètres cubes de la liqueur intérieure en renfermaient 0^{gr},013. La diffusion avait donc été très-faible; mais quand, au contraire, on plaça dans le vase intérieur de l'acide sulfurique, la diffusion fut infiniment plus rapide. En effet, après le même temps écoulé, on ne trouva plus dans le vase extérieur que 0^{gr},350 de bicarbonate de potasse; il était donc sorti 1^{gr},899 de sel qui avait pénétré dans le vase poreux, pour s'y combiner avec l'acide sulfurique ; c'est-à-dire que la liqueur intérieure renfermait une quantité de potasse infiniment plus grande que la liqueur extérieure; il est remarquable, au reste, que dans cette expérience on n'ait eu qu'une exosmose très-faible; en essayant la liqueur extérieure, on y a trouvé très-peu d'acide sulfuriqne.

Dans une autre expérience, on plaça dans le vase extérieur 3^{gr},958 de bicarbonate de potasse dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, le vase intérieur renfermant 1^{gr},680 d'acide sulfurique; on fit l'essai, après une heure; au lieu de 3^{gr},958, la liqueur ne renfermait plus que 3^{gr},359; après deux heures, que 3^{gr},250; enfin après vingt-quatre heures, que 2^{gr},003.

On obtient encore des résultats analogues en plaçant l'alcali dans le vase poreux et l'acide en dehors; peut-être cependant la diffusion est-elle moins rapide.

Nous avons opéré d'abord avec un seul sel, mais nous devons maintenant compliquer notre expérience et placer dans le vase extérieur deux sels différents en dissolution également concentrée, afin d'observer ce qui se produira. Deux cas se présentent, le vase intérieur renferme de l'eau pure, ou une matière capable de s'unir avec un des éléments contenus dans le vase

extérieur. Examinons d'abord le premier cas : nous arrêterons l'expérience après un temps assez court, pour saisir le phénomène de diffusion encore en action, avant que l'équilibre soit établi.

Nous avons opéré avec un mélange de bicarbonate de soude et de chlorure de potassium, et simultanément dans une de nos expériences nous avons observé la diffusion du chlorure de potassium seul; les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Numéros des expériences.	NOMS DES SELS employés.	POIDS du sel introduit au commencement de l'expérience.	SEL contenu dans le vase extérieur après l'expérience.	SEL contenu dans le vase intérieur après l'expérience.	OBSERVATIONS.
1.	Bicarbonate de soude.......	2,075	1,801	0,274	Ces deux sels étaient placés dans le même vase.
	Chlorure de potassium.....	2,075	1,726	0,249	
	Chlorure de potassium.....	2,075	1,726	0,249	Ce sel était seul.
2.	Bicarbonate de soude.......	1,037	0,870	0,167	Ces deux sels étaient placés dans le même vase.
	Chlorure de potassium.....	1,037	0,867	0,170	

On reconnaîtra à l'inspection de ce tableau que les deux sels ont pénétré comme s'ils étaient seuls, quel que fût le degré de concentration des liqueurs; mais nous allons reconnaître qu'il n'en sera plus ainsi, si nous mélangeons dans le vase extérieur deux sels dont un seul pourra contracter une combinaison avec la substance introduite dans le vase poreux.

L'expérience a été faite avec un mélange de sel marin et de bicarbonate de potasse. On avait introduit $3^{gr},111$ de bicarbonate de potasse et $3^{gr},111$ de sel marin dans 150 centimètres cubes placés dans le vase extérieur; intérieurement on avait placé 50 centimètres

cubes d'acide sulfurique dilué. Après deux heures de contact, on a trouvé qu'il était déjà entré une quantité notable de bicarbonate de potasse, tandis que le titre de la liqueur en sel marin n'avait pas encore changé; après vingt-quatre heures, on a trouvé que la liqueur extérieure avait perdu $0^{gr},825$ de bicarbonate de potasse et seulement $0^{gr},210$ de sel marin ; on a reconnu que la diffusion avait eu lieu du vase extérieur vers l'acide intérieur, car la liqueur extérieure ne renfermait que des traces d'acide sulfurique. Une autre expérience, disposée de la même façon, a encore donné des résultats analogues, sans que toutefois on ait constaté, comme dans celle que nous venons de décrire, que la présence de l'acide sulfurique dans le vase intérieur ait retardé la diffusion du sel marin.

On put donc conclure de ces deux essais que la présence dans le vase poreux d'une substance capable de se combiner avec l'un des sels contenus dans le vase extérieur détermine la diffusion plus abondante de celui-ci. Cette cause perturbatrice modifie donc profondément les lois de la diffusion; tous les éléments solubles n'entrent plus avec la même vitesse : l'un s'accumule rapidement dans le vase poreux, tandis que l'autre, sollicité seulement par la force de diffusion, n'y pénètre qu'avec une certaine lenteur; et si l'on met fin à l'expérience après un certain temps, on pourra dire que le vase poreux renfermant un acide *a fait une sorte de choix* dans les substances qu'il avait à sa disposition et qu'il a pris l'une en plus grande quantité que l'autre.

On peut troubler l'équilibre qui tend à s'établir des deux côtés d'une paroi poreuse en précipitant un des éléments à mesure qu'il pénètre au travers de cette paroi poreuse.

Dans un vase de verre on place une dissolution de sulfate de cuivre, à l'intérieur d'un vase de Bunsen de l'eau distillée ; le sulfate de cuivre pénètre bientôt dans cette eau distillée, mais chaque jour on ajoute dans celle-ci quelques gouttes d'eau de baryte qui précipitent l'acide sulfurique à l'état de sulfate et l'oxyde de cuivre à l'état d'hydrate; une nouvelle quantité de sel pénètre pour remplacer celle qui a disparu; cette nouvelle quantité est précipitée à son tour, et ainsi de suite. Quand on met fin à l'expérience, on trouve que la précipitation ayant cessé pendant quelque temps, la liqueur a le même titre à l'intérieur et à l'extérieur, car 115 centimètres cubes extérieurs renferment $0^{gr},393$ de sulfate de cuivre et 58 centimètres cubes intérieurs $0^{gr},201$, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes extérieurs contiendraient $0^{gr},361$ de sulfate de cuivre et 100 centimètres cubes intérieurs $0^{gr},366$; mais en recueillant le précipité resté au fond du vase poreux, on trouve $0^{gr},725$ de sulfate de baryte correspondant à $0^{gr},496$ de sulfate de cuivre : de façon qu'à la fin de l'expérience il reste extérieurement $0^{gr},393$ de sel et intérieurement il a pénétré $0^{gr},201 + 0^{gr},496 = 0^{gr},697$ de sulfate de cuivre.

En répétant cette même expérience, on a trouvé, au moment où elle a été terminée, que 100 centimètres cubes de liquide extérieur renfermaient $0^{gr},330$ de sulfate de cuivre et 100 centimètres cubes du liquide intérieur $0^{gr},329$; mais il existait dans le vase extérieur un précipité de sulfate de baryte et d'oxyde de cuivre correspondant à $0^{gr},537$ de sulfate de cuivre, de telle sorte que par cet artifice on était parvenu à faire pénétrer dans le vase poreux $0^{gr},537 + 0^{gr},181$ de sulfate de cuivre $= 0^{gr},718$, tandis qu'il n'en restait que $0^{gr},364$ extérieurement.

Vous me permettrez, messieurs, d'insister sur cette expérience, qui présente une importance capitale : quand on précipite à l'intérieur du vase poreux une substance qui se trouve dans l'eau extérieure, on peut faire pénétrer dans le vase poreux une quantité considérable de cette matière et accumuler ainsi un élément en quantité infiniment plus grande que si la précipitation n'avait pas eu lieu.

On reconnaît dans ce cas, comme dans le précédent, une application particulière des lois de la diffusion; toujours l'équilibre tend à s'établir, et il n'est établi qu'autant qu'il existe des deux côtés de la paroi un même sel en quantités égales. Si ce sel se combine avec un élément qui l'amène à un nouvel état, s'il est modifié, l'eau qui ne le renferme plus à son état primitif peut en recevoir une nouvelle quantité qui vient remplacer celle qui a disparu; cette diffusion se continuera tant que la cause perturbatrice empêchera l'équilibre de s'établir, mais aussitôt que cette cause cessera, la concentration tendra à devenir la même, et les liquides des deux côtés de la paroi renfermeront bientôt des sels en quantités égales, ainsi qu'on vient de le voir dans l'exemple précédent.

Nous exposerons encore quelques faits relatifs aux lois de la diffusion, avant de les appliquer aux plantes; mais le détour que nous semblons faire en ce moment nous conduira plus vite à la solution.

Il existe un certain nombre de matières susceptibles de se dissoudre dans l'eau chargée d'acide carbonique, mais insolubles dans l'eau pure; ce sont précisément ces matières qui finissent par former entièrement les cendres contenues dans les feuilles, et il était important de reconnaître ce qui arriverait lorsqu'on soumettrait à l'évaporation spontanée un mélange d'une

de ces matières et d'un sel soluble dans l'eau pure. On se servit comme appareil d'évaporation d'une bande de tulle ou d'une mèche de coton, dans laquelle le liquide monte facilement par capillarité, ainsi qu'il est facile de le constater en mouillant la bande de tulle et en la plaçant dans une dissolution colorée.

Pour reconnaître si cette évaporation pouvait faciliter d'une façon particulière le dépôt des substances insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide carbonique, on disposa l'expérience suivante : dans deux vases de verre de forme semblable on plaça respectivement des dissolutions de bicarbonate de chaux et de sel marin; des bandes de tulle plongeaient par une de leurs extrémités dans les liquides et les deux sels s'élevaient dans le tissu.

L'expérience fut arrêtée après quelques jours, et l'on dosa les sels restant dans les deux dissolutions; on connaissait le titre primitif : on put ainsi reconnaître quelles étaient les quantités de sels qui s'étaient fixées sur les bandelettes; on reconnut que la dissolution de sel marin avait perdu 27 pour 100 du sel primitif et le bicarbonate de chaux 62 pour 100. La raison de cette différence nous paraît analogue à celle que nous avons donnée plus haut; pour que l'équilibre d'une dissolution soit établi, il faut que le sel, obéissant à la force de diffusion, existe en quantités semblables dans tous les points du liquide; si cet équilibre est rompu par une cause quelconque, une nouvelle quantité de sel se dirigera vers ce point. Or le bicarbonate de chaux en dissolution dans l'eau est un corps très-facile à décomposer; exposé à l'évaporation, son acide se dégage et du carbonate de chaux se précipite; les stalactites, si abondantes dans les grottes des pays calcaires, n'ont pas une autre cause;

le sel marin, au contraire, est très-stable et ne se décompose nullement par l'évaporation. On conçoit donc que, dans les deux vases, il se produise des effets très-différents : dans l'un, l'eau chargée d'acide carbonique et de carbonate de chaux va s'élever dans les bandes de tulle, mais bientôt, l'acide carbonique abandonnant le carbonate de chaux, celui-ci devient insoluble et se précipite; dès lors l'équilibre est rompu, de l'eau plus pauvre en carbonate de chaux que celle de la dissolution existe dans les bandes de tulle et une nouvelle quantité de bicarbonate de chaux va être attirée pour combler le vide qu'a causé l'évaporation; cette nouvelle quantité de carbonate de chaux va se précipiter à son tour, et, le même phénomène se reproduisant constamment, la liqueur s'appauvrira rapidement au profit des bandes de tulle qui se chargent d'une quantité croissante de carbonate de chaux.

Il n'en sera pas de même du sel marin; l'eau, en s'évaporant dans les bandes de tulle, va y laisser une dissolution plus concentrée que celle qui existe dans l'eau même, et cette concentration retardera l'arrivée d'une nouvelle quantité de sel; il y aura même reflux du sel marin des bandelettes vers la liqueur, et si celle-ci s'appauvrit, c'est probablement par suite d'une sorte d'adhérence capillaire exercée par le tulle sur le sel marin.

Si nous mélangeons dans le même verre des dissolutions de sel marin et de bicarbonate de chaux et que nous y disposions des bandes de tulle comme précédemment, nous obtiendrons encore des résultats semblables : sur 100 parties de bicarbonate de chaux contenues dans la dissolution, 22 disparaissent, tandis qu'il n'en disparaît dans le même temps que 5 de sel marin.

Dans une troisième expérience, on a trouvé que la dissolution avait perdu par l'évaporation dans les bandelettes 14 pour 100 du bicarbonate de chaux qu'elles renferment et 7 pour 100 de sel marin.

Des résultats analogues furent encore obtenus avec la silice et le sel marin placés dans un vase de verre garni de bandelettes de tulle : pendant que la liqueur ne perdait que 2,2 pour 100 du sel marin qu'elle renfermait, elle s'appauvrissait de 26 pour 100 de silice.

Enfin, le phosphate de chaux et le sel marin donnent encore des résultats semblables; tandis que la liqueur renfermait à la fin de l'expérience la même quantité de sel qu'au commencement, car on avait eu soin de tordre la mèche de coton servant d'organe d'évaporation pour en exprimer la dissolution concentrée qu'elle renfermait, on trouva que 11 pour 100 du phosphate de chaux avaient disparu.

Nous avons formulé plus haut les lois de la diffusion, nous avons indiqué aussi à quels états différents les substances minérales se rencontraient dans les plantes, et nous devons maintenant profiter de ces expériences pour expliquer le fait même que nous étudions dans cette leçon, c'est-à-dire l'accumulation de principes minéraux déterminés dans les organes des végétaux.

Nous chercherons d'abord à interpréter, en nous appuyant sur les connaissances précédentes, les faits établis par Th. de Saussure dans les expériences où il fit végéter des plantes dans des dissolutions salines de diverses natures. Chacun sait que les plantes restaient en expérience jusqu'au moment où elles avaient évaporé la moitié du liquide dans lequel elles étaient plongées. Ce savant naturaliste a tiré de ces expériences devenues classiques deux conclusions différentes :

1° Les plantes ont toujours pris plus d'eau que de sels ;

2° Elles n'ont pas pris des quantités de sels égales entre elles.

On trouvera facilement l'explication du premier fait dans les lois de la diffusion que nous avons formulées plus haut. En effet, un plante est essentiellement un appareil d'évaporation, et cette propriété était mise en jeu avec une grande énergie dans l'expérience de Th. de Saussure, puisqu'il l'arrêtait quand la plante avait sucé la moitié du liquide dans laquelle elle baignait; il y a donc constamment endosmose de l'eau, elle pénètre peu à peu dans la plante pour remplacer celle qui disparaît par évaporation, et ceci ne présente pas de difficultés. Mais pour comprendre pourquoi le sel n'est pas entré en même temps que l'eau, il faut nous reporter aux considérations précédentes. Si nous supposons qu'au commencement de l'expérience l'eau contenue dans la plante ne renfermait aucun sel en dissolution, la force de diffusion déterminera un afflux du sel contenu dans l'eau extérieure, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'eau, qui gorge la plante, ait une concentration égale à l'eau extérieure. A ce moment, l'équilibre étant établi, le sel ne peut plus entrer. Mais nous avons vu d'autre part que l'eau est constamment attirée par suite du vide produit par l'évaporation; il y aurait donc séparation entre le liquide extérieur et le sel qu'il tient en dissolution : tandis que l'eau continuera son mouvement, le sel au contraire s'arrêtera. Quand on mettra fin à l'expérience, la dissolution se sera concentrée.

Cette conséquence se déduit forcément des faits précédents, où nous avons vu qu'un sel n'entrait dans un vase poreux qu'autant que l'eau de celui-ci ne renfer-

mait pas une quantité de sel égale à celle qui existait dans la dissolution extérieure. Aussitôt l'équilibre établi, la diffusion s'arrêtait; elle devait donc s'arrêter aussi dans l'expérience de Saussure, tandis que l'eau était entraînée par le mouvement d'endosmose.

Cette expérience célèbre établit donc que l'endosmose de l'eau est indépendante de l'endosmose des sels, qu'une dissolution saline complexe n'entre pas forcément avec tous ses éléments dans la plante elle-même, et que l'eau peut abandonner les sels qu'elle renferme si la dissolution intérieure présente un degré de concentration égal à celui de la dissolution extérieure.

Quant au second fait observé par Th. de Saussure en employant des dissolutions uniques, il importe de le soumettre à un examen précis. Le sulfate de cuivre est entré dans tous les cas beaucoup mieux que tous les autres sels, et Th. de Saussure en donne lui-même la raison : l'acidité de ce sel a été suffisante pour désorganiser le chevelu et, par suite, la plante faisant en quelque sorte partie intégrante de la dissolution, nous n'avons plus affaire à un phénomène de diffusion, mais en quelque sorte à un phénomène d'endosmose. La dissolution a pénétré sans changement, et en effet nous trouvons qu'en absorbant la moitié de l'eau, la plante a absorbé la moitié du sel; or il est probable que cet effet, si manifeste dans le cas du sulfate de cuivre, s'est produit dans une certaine mesure avec d'autres sels. Th. de Saussure dit en effet : « Les quantités absolues de sels, de gomme, de sucre, absorbées n'ont jamais été les mêmes dans deux expériences semblables. Je me suis bientôt aperçu que les anomalies provenaient du différent état des racines, qui absorbaient plus de matière dissoute lorsqu'elles étaient moins vigoureuses. » Il faut remarquer enfin que si des sels se dif-

fusent de la même façon dans l'eau pure, la diffusion n'est plus la même dans une eau déjà chargée du sel qu'il s'agit de faire pénétrer, et je ne serais pas étonné que la faible diffusion de l'acétate de chaux et de l'azotate de chaux observée par Th. de Saussure fût due à la présence dans la plante d'un sel de chaux.

L'accumulation dans les plantes marines des sulfates et des iodures au détriment des chlorures qui, bien qu'existant encore dans les cendres de la plante en proportion notable, n'y dominent plus comme dans les eaux de la mer, sera facilement expliquée à l'aide des faits cités plus haut. Nous avons constaté, en effet, que les sulfates étaient souvent combinés avec la matière végétale et qu'il en était de même des iodures; ces sels étaient parfois combinés avec une énergie suffisante pour qu'un lavage prolongé à l'eau bouillante fût impuissant à les enlever, et c'est précisément de cet état de combinaison que nous voulons tirer l'explication du fait de l'accumulation. Pour mieux saisir le mécanisme de cette opération, supposons que la plante soit à un moment donné imprégnée d'eau de mer présentant la même composition que l'eau extérieure; la force qui détermine la combinaison de l'iodure avec la matière organique étant mise en jeu, ce sel sera fixé à l'état insoluble et dès lors disparaîtra de la dissolution intérieure. Aussitôt que cette fixation a eu lieu, l'équilibre que nous avons supposé exister au commencement de l'expérience est rompu, et dès lors une nouvelle quantité d'iodure doit pénétrer dans la plante pour que l'eau qui l'imprègne présente de nouveau la composition qu'elle avait avant la fixation de cet iodure; une nouvelle quantité de ce sel pénètre donc, elle est fixée de nouveau, et l'équilibre rétabli est de nouveau troublé. Tant que la plante sera dans

l'eau de mer, le même phénomène se produira, et l'on comprendra dès lors que l'iodure s'y accumule comme dans un vase poreux on accumule un sel en le précipitant à mesure qu'il y pénètre.

Le même raisonnement s'applique exactement à l'accumulation des sulfates, puisque ces sulfates forment aussi avec la matière végétale une combinaison insoluble, et nous comprenons dès lors comment dans une plante marine peut s'accumuler un sel au détriment des autres matières dissoutes dans l'eau de mer.

Nous avons démontré que l'acide silicique existait dans quelques-unes des plantes où il se trouve en quantité très-notable à un état d'insolubilité telle, qu'il résistait à l'action d'une dissolution alcaline bouillante et étendue; pour l'enlever, il fallait désorganiser profondément la substance végétale elle-même. En nous appuyant sur les faits de diffusion établis par les expériences précédentes, et sur l'existence de cette combinaison insoluble contractée par la silice avec la matière végétale, nous pouvons établir le mécanisme de l'accumulation de cette silice. Quand la jeune tige de froment commence à se développer, elle absorbe tous les éléments solubles qui se trouvent dans le sol, à proximité des racines, et parmi ceux-là de l'acide silicique qui peut se rencontrer sous une modification soluble dans l'eau et cristalloïde. Celui-ci pénètre donc dans la plante avec les autres éléments solubles, mais bientôt la silice s'unit à la matière végétale, forme une combinaison insoluble, est précipitée, et dès lors la séve est appauvrie de silice. La force de diffusion agit alors pour déterminer une nouvelle arrivée de cet acide, qui subit bientôt la même fixation que les quantités entrées d'abord; les autres substances, au contraire, qui ne forment aucune union avec les tissus de

la plante, restent en dissolution dans la séve, s'y trouvent bientôt à un état de concentration supérieure à celle qu'ils présentent dans l'eau qui imprègne le sol, de telle sorte qu'ils opposent un obstacle à la pénétration des matières semblables qui existent dans le sol. Ainsi, pendant que l'eau continue son cours régulier et pénètre dans la jeune tige par endosmose, la silice l'accompagne en quelque sorte et peut même la devancer en cheminant plus vite qu'elle, tandis que les autres éléments, au contraire, sont repoussés par les éléments semblables qui existent encore dans la dissolution intérieure.

C'est donc la combinaison de la silice avec la cellulose des Céréales qui nous paraît être la cause principale de l'accumulation de la silice dans ces végétaux; mais on conçoit qu'il nous resterait un point capital à établir pour que notre démonstration fût complète : pourquoi la silice ne se fixe-t-elle pas de la même façon dans toutes les plantes? la cellulose n'est donc pas identique dans tout le règne végétal?

Nous n'avons malheureusement pas pu encore démontrer clairement que la cellulose des Céréales est différente de celle des Légumineuses, par exemple, qui ne renferme pas de silice; mais on sait déjà que l'opinion émise autrefois par M. Payen sur l'identité du principe qui constitue les vaisseaux et les cellules des plantes dans tout le règne végétal a été très-ébranlée par le s expériences de M. Fremy : aussitôt qu'on a eu entre les mains un réactif capable d'agir sur la cellulose, on a reconnu entre les matières qui forment les tissus des végétaux des différences sensibles, et j'ai eu occasion moi-même de constater que les cellules extrêmement fines et déliées qu'on aperçoit dans le champ du microscope, quand on examine l'extré-

mité du chevelu des racines, ne se dissolvent pas dans la liqueur cupro-ammonique, tandis que les fibres du Coton, ou même les appendices qui se développent surtout dans les racines des plantes venues dans du sable, s'y dissolvent rapidement; il est donc vraisemblable que la matière qui constitue les cellules des plantes n'est pas toujours identique, mais comprend au contraire tout un groupe d'isomères.

Les causes de l'accumulation d'un principe minéral à l'exclusion d'un autre apparaissent maintenant avec assez de netteté pour que nous n'ayons pas besoin d'insister sur les causes qui déterminent l'accumulation des bases; il est clair qu'aussitôt qu'un acide apparaît dans un végétal, il détermine l'afflux d'un corps capable de se combiner avec cet acide. Si l'on se rappelle que dans un vase poreux où l'on place de l'acide sulfurique, on voit pénétrer rapidement du carbonate de potasse, tandis que du sel marin ne s'y diffuse qu'avec lenteur, on conçoit que le développement de l'acide oxalique dans le Cactus, ou dans l'Oseille, ou dans la Betterave, l'apparition de l'acide malique dans les baies de Sorbier, de l'acide citrique dans la Pomme de terre, de l'acide tartrique dans les Raisins, détermine un afflux de bases qui n'aurait pas lieu sans leur présence. Nous insisterons cependant sur cette cause d'assimilation, parce qu'elle nous paraît expliquer certains faits importants dévoilés par les expériences récentes que nous avons faites à l'École de Grignon; nous avons essayé les engrais de potasse sur des cultures de Betteraves et de Pommes de terre, et, bien que les cendres que laissent ces plantes à la calcination soient riches en alcalis, ces engrais n'ont produit aucun effet avantageux. Les considérations précédentes permettent de se rendre compte de faits

semblables; on conçoit, en effet, que si les alcalis sont simplement appelés dans le végétal par la formation d'un acide qui est en quelque sorte un produit secondaire et dont la saturation n'influe pas sur le développement de la végétation, ces alcalis n'ont eux-mêmes qu'une médiocre influence et ne contribuent pas à augmenter la vigueur du végétal dans lequel ils pénètrent. Ce point est capital; il est confirmé par les expériences de MM. Lawes et Gilbert, en Angleterre, qui établissent, contrairement à ce qu'on enseigne habituellement, qu'il n'est pas possible de déterminer d'après la composition des cendres d'une plante la nature des substances qu'il convient de lui donner comme engrais.

Une observation importante de M. le Dr Zœller nous enseigne que les vieilles feuilles ne renferment plus guère que de la silice et du carbonate de chaux; on rencontre aussi ce sel dans l'écorce des arbres; quant à l'acide phosphorique et à la potasse, d'abord abondants dans les feuilles au commencement de la végétation, ils disparaissent plus tard au moment de la formation de la graine.

La feuille et l'écorce, les organes d'évaporation par excellence, renferment donc surtout les principes solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique, mais insolubles dans l'eau pure. Or, si l'on se reporte aux expériences citées plus haut sur l'évaporation simultanée d'un mélange de sel marin et de silice, de sel marin et de carbonate de chaux, de sel marin et de phosphate de chaux, dans des vases où plongeaient des mèches de coton ou des bandes de tulle, on reconnaîtra que les principes qui ont disparu en plus grande proportion des liquides ont été précisément ces principes solubles dans l'eau chargée

d'acide carbonique et insolubles dans l'eau pure, et le raisonnement que nous avons appliqué à la concentration dans les mèches de coton de ces sels s'appliquera également à leur accumulation dans les feuilles ou dans l'écorce. Qu'une dissolution de silice ou de bicarbonate de chaux pénètre, en effet, dans un végétal, et elle tendra à se répandre uniformément dans toute sa masse, elle arrivera aux feuilles, là elle éprouvera une modification particulière; en effet, l'acide carbonique, qui tenait les sels en dissolution, sera évaporé ou décomposé et par suite le carbonate ou la silice seront précipités; la liqueur qui gorge la feuille ou l'écorce sera donc appauvrie de ces sels solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique, mais insolubles dans l'eau pure, et par suite un afflux de ces sels se produira de toutes les parties du végétal vers l'organe où a lieu la précipitation; à mesure que la feuille aura plus longtemps fonctionné comme appareil d'évaporation, à mesure aussi elle se sera enrichie de silice ou de carbonate de chaux; elle s'appauvrit en même temps d'acide phosphorique et de potasse : nous verrons un peu plus loin à quelle cause on peut attribuer ce dernier effet.

Nous pouvons encore tirer des faits précédents l'explication d'une ancienne observation de Th. de Saussure. « Les cendres de l'écorce contiennent, dit-il, une beaucoup moins grande proportion de sels alcalins que les cendres du bois et de l'aubier. » — « Les cendres de l'écorce contiennent une énorme proportion de carbonate de chaux », ajoute-t-il plus loin. « L'écorce ne se renouvelle que très-lentement, elle est exposée pendant toute l'année au lavage de la pluie et des rosées, elle doit plus qu'aucune partie être dépouillée de sels solubles. » Th. de Saussure reconnaît

au reste que cette explication est insuffisante; mais nous n'aurons pas de peine à tirer de nos expériences précédentes la raison du fait qu'il énonce.

L'écorce, comme les feuilles, fonctionne comme un appareil d'évaporation; c'est donc là que l'acide carbonique va se dégager et abandonner le carbonate de chaux qu'il tenait en dissolution, et comme c'est dans l'écorce que la séve s'appauvrit de carbonate de chaux, c'est vers ce point que le carbonate de chaux se dirigera pour venir rétablir un équilibre à chaque instant rompu. Il n'en sera pas de même, au reste, des dissolutions alcalines : elles ne se décomposent pas par l'évaporation, elles ne subissent dans l'écorce qu'une concentration qui doit forcément faire refluer les sels alcalins vers le centre où existe une dissolution plus étendue, puisque dans l'intérieur du tronc la séve n'est soumise à aucune évaporation.

On voit donc que l'explication de l'accumulation du carbonate de chaux dans l'écorce, que le partage inégal qui se fait des sels alcalins et des sels de chaux entre l'écorce et le bois, reposent encore sur les expériences faites avec le bicarbonate de chaux et le sel marin dans les vases où plongeaient les bandelettes de tulle.

Les considérations précédentes s'appliquent encore à l'accumulation des phosphates, mais celle-ci exige cependant une étude plus minutieuse. On rencontre parfois les phosphates dans les jeunes feuilles, dans les jeunes organes où sont accumulées également les matières azotées, et l'on comprend que la combinaison de ces matières azotées et de ces phosphates soit la cause de l'accumulation élective de ces sels; puisque nous avons vu qu'un carbonate alcalin placé dans un vase poreux était en quelque sorte altéré par un acide

énergique qui pouvait réagir sur lui, nous comprenons que les phosphates soient attirés par les matières albuminoïdes, même quand celles-ci sont solubles, ainsi qu'on le constate dans les tubercules de Pomme de terre. On conçoit aussi que du phosphate de chaux insoluble dans l'eau chargée d'acide carbonique puisse s'accumuler dans les feuilles par suite de la volatilisation ou de la décomposition de cet acide carbonique; mais les phosphates présentent un phénomène des plus curieux, bien constaté, dont nous ne pouvons toutefois qu'indiquer les causes probables sans les préciser.

Lorsque la graine apparaît, il se produit dans la plante un phénomène de transport des plus remarquables, qui a été très-bien étudié par M. Isidore Pierre dans le Froment et le Colza, et qui apparaît également dans les analyses de feuilles de M. Zœller citées plus haut : les phosphates et en même temps les matières azotées et la potasse s'échappent des feuilles qui les renfermaient et vont s'accumuler dans les graines; le fait est tellement visible, qu'il a été observé depuis longtemps par les cultivateurs, qui ont remarqué qu'un fourrage monté en graine était bien moins nourrissant que s'il était récolté plus tôt.

La question est donc ici compliquée du mouvement de ces phosphates dans la plante, et il faudrait trouver la cause qui détermine cette migration des phosphates et leur accumulation sur un point déterminé; il est remarquable que, si l'on examine l'état des phosphates et des matières azotées dans les tubercules, on trouve qu'ils y sont solubles : dans du jus de Pommes de terre il existe du phosphate de chaux soluble et en même temps de l'albumine en dissolution qui se précipite par l'ébullition; dans le jus de Betteraves,

cette albumine est aussi soluble. Or dans les graines l'albumine est souvent insoluble; ainsi, dans le Froment la plus grande partie de la matière azotée est insoluble, et dans ce cas on comprendrait que la cause de l'accumulation dans la graine fût la précipitation de l'albumine et des phosphates en ce point particulier; si, en effet, il existe dans la graine une cause déterminant l'insolubilité des matières azotées, on comprend que de toutes les parties du végétal les phosphates et l'albumine vont se diriger vers le point où l'équilibre de la dissolution est troublé par la précipitation[1].

J'ai terminé, messieurs, l'exposition des idées que m'a suscitées une étude déjà longue du mécanisme de l'absorption des substances minérales par les plantes. Vous voyez que, d'après les faits que je viens d'avoir l'honneur d'exposer devant vous, les seules forces physiques sont en jeu et que nous nous sommes efforcé de marcher dans la voie que dès 1837 Dutrochet proclamait être celle où l'on devait rencontrer la vérité. Permettez-moi, messieurs, de vous citer ses paroles : je ne saurais mieux faire que de rendre hommage, à la fin de cette séance, au savant illustre qui a découvert les phénomènes d'endosmose, qui ont une si grande part dans l'assimilation des substances minérales par les plantes.

« J'ai vu souvent, disait Dutrochet dans l'avant-propos du recueil de ses Mémoires, les lois de la physique générale présider à l'exercice des phénomènes physiologiques. Ces premiers essais de l'application des phénomènes physiques à l'explication des phéno-

1. Voyez sur la migration des principes immédiats dans les végétaux une note insérée dans les *Comptes rendus* du 27 décembre 1869, et un article dans l'année 1870 de l'*Annuaire scientifique.*

mènes physiologiques tendent à faire disparaître le mysticisme que les physiologistes vitalistes ont introduit dans la science. L'époque n'est pas éloignée, je l'espère, où l'on verra substituer à ces causes occultes et mystiques, à l'aide desquelles on explique les phénomènes vitaux, l'exposition des lois physiques auxquelles ils sont dus. On ne dira plus que les organes appellent les liquides; qu'ils choisissent pour se nourrir ou pour les absorber les substances qui leur conviennent; toutes les psychomorphies disparaîtront devant les faits qui ramèneront sous l'empire des lois physiques les phénomènes physiologiques que l'on a voulu leur soustraire. Rien certainement n'a plus nui aux progrès de la physiologie que cet isolement systématique où l'on a voulu mettre les phénomènes qui lui sont propres des autres phénomènes généraux de la nature. »

SUR LE RÔLE
DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX
EN CHIMIE ORGANIQUE

ET SUR UNE

NOUVELLE CLASSE
D'ANHYDRIDES MIXTES

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

LE 14 AVRIL 1868

PAR P. SCHUTZENBERGER

Vice-président de la Société.

L'introduction d'un nouvel agent dans le domaine des réactions est toujours une bonne fortune pour les chimistes; elle leur fournit un outil de plus, et leur permet de creuser plus avant le sillon où ils déposent d'année en année les germes de la vérité. Les réactifs et les instruments sont nos armes de guerre; à chacun répond un progrès plus ou moins marqué. Vous vous rappelez les applications fécondes que l'on a faites du perchlorure de phosphore, et récemment M. Berthelot nous a montré, dans son beau travail sur l'acide iodhydrique, le parti que la science peut tirer de l'emploi habilement dirigé d'un seul et même corps.

En vue de réaliser un but spécial, j'ai été amené, il

y a quelques années, à faire sortir l'acide hypochloreux de l'inaction où il sommeillait ; depuis lors M. Carius, par de remarquables synthèses, a de nouveau fixé l'attention sur lui.

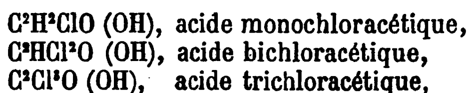
Dans plus d'une circonstance j'ai été frappé de la netteté et de l'instantanéité des phénomènes chimiques qu'il provoque, et je suis convaincu que l'acide hypochloreux est appelé à prendre un rang important parmi les réactifs. En traçant à grands traits les services déjà rendus, mon but est d'aider, dans la faible limite de mes moyens, à la diffusion de son emploi. J'ai pensé aussi qu'il y aurait quelque intérêt pour vous à assister au développement expérimental des principales propriétés de corps doués de caractères nets et assez curieux, mais qui, en raison de leur instabilité, ont été peu maniés par les chimistes.

A une époque où les idées de substitution et de types, développées par MM. Dumas, Laurent, Wurtz, Gerhardt, etc., formaient la pierre fondamentale de la chimie organique, alors que la théorie de l'atomicité des radicaux et des éléments commençait à s'affirmer, je fus préoccupé d'une idée bien simple en apparence, qui me conduisit à la découverte et à l'étude de la plupart des faits dont je vais avoir l'honneur de vous entretenir.

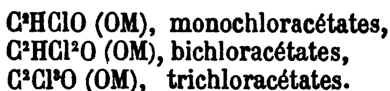
Dans un acide organique, l'acide acétique par exemple, la substitution du chlore à l'hydrogène porte toujours sur l'hydrogène du radical, et non sur celui que l'on est convenu de nommer typique, et qui est susceptible d'être facilement remplacé par une quantité équivalente de métal.

Dans l'acide acétique, dont la formule brute est $C^2H^4O^2$ ($C=12, O=16, H=1$), les chimistes ont l'habitude d'isoler un atome d'hydrogène, parce que cet

atome joue un rôle spécial et occupe une place à part dans la molécule complexe. On suppose, et c'est l'opique nion nous admettons, que O diatomique relie d'une part l'acétyle (C^2H^3O) et de l'autre l'hydrogène (H), tous deux monatomiques, et l'on peut écrire $C^2H^4O^2 = C^2H^3O$ —O—H. Les acétates métalliques sont représentés par la formule C^2H^3O — O — M, ou simplement C^2H^3O (OM). On connaît trois dérivés de substitution chlorée de l'acide acétique. Tous trois fonctionnent comme des acides monobasiques; l'ensemble de leurs réactions conduit à faire admettre que le chlore a pris la place de l'hydrogène du radical acétyle, et leur composition est exprimée par la formule :


C^2H^2ClO (OH), acide monochloracétique,
C^2HCl^2O (OH), acide bichloracétique,
C^2Cl^3O (OH), acide trichloracétique,

tandis que leurs sels métalliques s'écriront :


C^2HClO (OM), monochloracétates,
C^2HCl^2O (OM), bichloracétates,
C^2Cl^3O (OM), trichloracétates.

Je me suis demandé s'il n'y aurait pas possibilité de faire porter la substitution sur l'hydrogène typique, celui qui est mis à part dans la formule et qui cède si facilement sa place aux métaux lors de la production des acétates. Dans ce cas, on obtiendrait un composé de la forme $C^2H^3O(ClO)$. Ce corps serait isomère avec l'acide monochloracétique, mais il ne devrait pas en posséder les propriétés, car ici le chlore fonctionnerait comme un métal. En d'autres termes, par son mode de formation et l'ensemble de ses caractères il se rapprocherait des sels et pourrait être considéré comme de l'acétate de chlore. Cette expression paraît choquante au premier abord. L'idée de sel n'éveille-

t-elle pas celle de métal, d'acide et de base métallique? Mais, pour peu qu'on y réfléchisse, on verra que chaque classe de sels constitue un type qui garde un ensemble de propriétés communes, génériques, quel que soit l'élément qui occupe la place de l'hydrogène typique dans l'acide hydraté générateur ; et si nous convenons d'appeler acétate tout corps représenté par la formule $C^2H^3O(RO)$, $R =$ radical quelconque, simple ou composé, électropositif ou électronégatif, la logique permet de nommer le corps $C^2H^3O(OH)$ acétate d'hydrogène et $C^2H^3O(ClO)$ acétate de chlore.

Pour en revenir à notre point de départ, j'ai cherché à réaliser la synthèse de corps de ce genre, dont l'existence était au moins théoriquement probable, en suivant les méthodes les plus généralement connues et employées pour la formation des sels proprement dits.

Jusqu'à présent je n'ai parlé que du chlore, mais on peut étendre l'idée développée à ses congénères, le brome, l'iode, le cyanogène, etc.

Mettons en présence de l'acétate de sodium sec et du protochlorure d'iode en proportions équivalentes; que peut-il se passer? En raisonnant d'après les affinités, il y a quelque probabilité à voir le chlore s'emparer du métal alcalin, et l'iode prendre la place de ce dernier, comme le montre l'équation :



$$C^2H^3O\,(ONa) + ClI = C^2H^3O\,(OI) + ClNa.$$

La formation de l'acétate d'iode, ou la substitution de l'iode au métal dans le type acétate, se trouverait ainsi réalisée par voie de double échange. Cette réaction serait en tous points comparable à celle qui se produit entre l'acétate d'argent et le chlorure de sodium :



$$C^2H^3O\,(OAg) + ClNa = C^2H^3O\,(ONa) + ClAg\,;$$

car il est évident que dans le chlorure d'iode l'iode fonctionne comme élément électropositif vis-à-vis du chlore.

Voyons si les faits répondent aux prévisions théoriques. Au moment du mélange des deux corps (acétate de sodium et chlorure d'iode), la masse s'échauffe très-sensiblement et se fluidifie en partie. La température atteint au moins 50 degrés ; en même temps, l'odeur forte et irritante du chlorure d'iode disparaît, sans qu'il se dégage la moindre trace de gaz ou de vapeur, même en portant à 100 degrés au bain-marie. Admettons pour le moment que le phénomène formulé plus haut ait eu lieu, il reste à séparer les deux résidus de la réaction (acétate d'iode et sel marin). Ici les difficultés commencent. Nous passons à la distillation, dans l'espoir de rencontrer un composé volatil, ou aux dissolvants. Nous chauffons la cornue où se trouve le mélange à une température supérieure à 100 degrés; vous voyez une réaction brusque et tumultueuse s'établir à un moment donné, et si l'appareil est disposé comme celui-ci, pour recueillir à la fois les gaz et les liquides volatils qui peuvent se former, nous trouvons dans nos éprouvettes du gaz carbonique mélangé à une certaine proportion de chlorure de méthyle (70-90 p. 100 de CO^2), et dans le récipient un liquide très-volatil, que l'expérience nous démontre être de l'acétate de méthyle ; enfin la cornue retient du sel marin et beaucoup d'iode[1].

Si l'on n'envisage que la réaction finale et les divers produits qu'elle fournit, on peut formuler par les

1. Le travail original n'ayant pas paru dans une publication périodique, nous croyons devoir mettre en notes à la suite du texte les détails expérimentaux sur lesquels s'appuient les résultats énoncés dans le texte.

équations suivantes l'action du protochlorure d'iode sur un acétate :



$$1^\circ\ C^2H^3O\,(OM) + 2\,Cl\,I = Cl\,Na + CO^2 + I^2 + CH^3Cl.$$



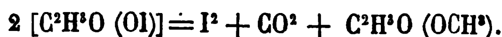
$$2^\circ\ C^2H^3O\,(OM) + Cl\,I = ClNa + CO^2 + CH^3I.$$



$$3^\circ\ 2[C^2H^3O\,(OM)] + 2ClI = C^2H^3O\,(CH^3O) + CO^2 + I^2 + 2\,ClNa.$$

Ces trois phénomènes se passent simultanément, mais c'est la dernière réaction qui domine de beaucoup; quant à la seconde, elle n'apparaît que d'une manière presque insensible.

Mais si nous nous rappelons, ce que j'ai dit plus haut, qu'au moment du mélange la masse s'échauffe, perd l'odeur du chlorure d'iode et peut être maintenue à 100 degrés, sans qu'il se dégage d'acide carbonique, et sans qu'il distille la moindre trace d'éther méthylacétique (bouillant à 55°), il semble évident qu'à ce moment de l'expérience *le chlorure d'iode n'existe plus*, et que cependant *il ne s'est pas formé* d'acétate de méthyle. Ces phénomènes s'expliquent naturellement si l'on admet la production de l'acétate d'iode par substitution de l'iode au sodium. Cet acétate serait stable jusqu'à 100 degrés; mais à une température plus élevée il se décomposerait en iode, acide carbonique et éther méthylacétique :



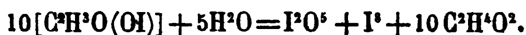
$$2\,[C^2H^3O\,(OI)] = I^2 + CO^2 + C^2H^3O\,(OCH^3).$$

Ce ne sont encore là que des probabilités, mais dans quelques instants nous allons trouver des preuves plus positives.

Il n'est pas étonnant de voir apparaître ici un composé méthylique, car le radical acétyle se dédouble dans beaucoup de circonstances en oxyde de carbone et en méthyle.

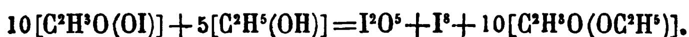
Si, sans quitter la première expérience, nous l'étu-

dions sous une autre face, si nous appliquons les dissolvants, tels que l'eau et l'alcool, à la masse brute résultant de l'action du chlorure d'iode sur l'acétate de sodium, nous verrons intervenir d'autres phénomènes de décomposition qui s'expliquent aussi facilement dans l'hypothèse de la préexistence du composé $C^2H^3O(OI)$. Avec l'eau, nous trouvons, outre le sel marin, de l'iode libre, de l'acide iodique et de l'acide acétique. On a en effet :



$$10[C^2H^3O(OI)] + 5H^2O = I^2O^5 + I^8 + 10\,C^2H^4O^2.$$

Avec l'alcool absolu, même réaction ; seulement l'acide acétique est remplacé par l'éther acétique :



$$10[C^2H^3O(OI)] + 5[C^2H^5(OH)] = I^2O^5 + I^8 + 10[C^2H^3O(OC^2H^5)].$$

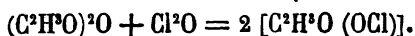
L'éther anhydre agit comme simple dissolvant sur l'acétate d'iode et pourrait servir à l'isoler du sel marin ; mais la purification est rendue très-difficile, sinon impossible, par la présence de l'iode libre. Nous allons trouver du reste une méthode beaucoup plus rapide et plus sûre.

Un procédé tout aussi général pour la préparation des sels est la combinaison directe de l'acide avec la base. Ainsi, par exemple, l'anhydride acétique et l'oxyde d'argent pourraient réagir d'après l'équation :



$$(C^2H^3O)^2O + Ag^2O = 2\,[C^2H^3O\,(OAg)] \text{ (acétate d'argent)}.$$

Je remplace dans l'équation précédente l'oxyde d'argent par l'acide hypochloreux anhydre Cl^2O, et j'observe avec la plus grande netteté la formation du composé $C^2H^3O(OCl)$, d'après l'équation :



$$(C^2H^3O)^2O + Cl^2O = 2\,[C^2H^3O\,(OCl)].$$

Voici la relation d'une expérience très-concluante : A $20^{gr},02$ d'anhydride pur et bien refroidi dans un

mélange de glace et de sel, j'ai ajouté 17^{gr},08 d'acide hypochloreux liquide[1].

Les deux corps, réunis ainsi dans les rapports des équivalents, se sont mélangés immédiatement sans réaction apparente. Le liquide offrait au début une teinte rouge de sang. Conservé dans le mélange réfrigérant, il s'est rapidement décoloré sans perte de poids et dégagement de gaz. Pour m'assurer si les affinités de l'acide acétique pour l'oxyde de chlore étaient satisfaites, j'ai ajouté à une partie du produit ainsi obtenu une nouvelle dose d'acide hypochloreux qui lui a communiqué une teinte rouge persistante.

En chauffant au bain-marie à 30 degrés, l'excès d'acide hypochloreux s'est volatilisé et le liquide s'est de nouveau décoloré.

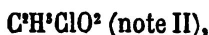
Évidemment il y a eu combinaison ou tout au moins réaction entre les deux anhydrides, et cela dans le rapport des poids moléculaires. Le résidu est liquide, jaune clair, d'une odeur forte et irritante. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il détone avec violence, quelquefois avec production de lumière. Dans l'obscurité et dans la glace, il se conserve assez bien, mais à la température ordinaire et sous l'influence de la lumière il se détruit peu à peu, et quelquefois même il survient une décomposition brusque et spontanée.

Dans ce cas, si le flacon n'est pas bouché, on voit un jet de flamme s'élever à une grande hauteur, et il ne reste rien dans le vase. Le liquide se dissout dans l'eau en toutes proportions, en donnant un mélange d'acides acétique et hypochloreux hydratés.

1. Le gaz hypochloreux préparé par la méthode de Gay-Lussac a été condensé dans un matras taré d'avance et plongé dans un mélange réfrigérant, et le matras fermé à la lampe a été pesé. Cette expérience, qui n'a occasionné aucune explosion, doit cependant offrir des dangers sérieux.

On obtient le même résultat, et plus simplement, en dirigeant un courant d'acide hypochloreux sec dans de l'acide acétique anhydre entouré d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur orangée prononcée et persistante. Le gaz est facilement absorbé, et la combinaison s'effectue au fur et à mesure de son arrivée; on chauffe ensuite à 30 degrés pour en chasser l'excès.

Ces caractères, joints à la composition centésimale qui correspond exactement à la formule



$$C^2H^3ClO^2 \text{ (note II)},$$

prouvent déjà suffisamment que l'anhydride hypochloreux s'est combiné par addition avec l'anhydride acétique. Les réactions suivantes ne laissent aucun doute sur la constitution du nouveau corps.

Dans un type salin, on peut remplacer facilement un métal par un autre plus électropositif ou plus oxydable. Ainsi, en plongeant une lame de cuivre dans une solution d'acétate d'argent ou de mercure, l'argent ou le mercure se trouvent précipités, et il se forme de l'acétate de cuivre :



$$C^2H^3O\,(OAg) + Cu = C^2H^3O\,(OCu) + Ag.$$

Si le composé formé par l'action de l'anhydride hypochloreux sur l'acide acétique anhydre représente le type acétate dans lequel le métal est remplacé par du chlore, nous devons pouvoir substituer facilement au chlore des éléments plus oxydables, des métaux par exemple. Or, vous le voyez, dans ces divers tubes contenant le liquide convenablement dilué par de l'anhydride acétique, pour éviter des explosions dangereuses, j'introduis différents métaux, du mercure, du zinc, du cuivre, du potassium, du sodium; im-

médiatement, et à froid, le chlore se dégage avec effervescence, et il se dépose des cristaux de l'acétate correspondant. S'il se forme un peu de chlorure, ce n'est que comme résultat d'une réaction secondaire.

Cette expérience, prévue par la théorie, n'en est pas moins frappante. Nous voyons le chlore chassé par un métal, même par un métal alcalin, se dégager avec effervescence, absolument comme se dégage l'hydrogène de l'acide acétique hydraté $C^4H^3O^3(HO)$ sous l'influence du sodium (note III). Que conclure, si ce n'est que le chlore occupe précisément la place de cet hydrogène ou des métaux du type acétate? Le composé engendré par l'action de l'acide hypochloreux est donc bien de l'*acétate de chlore*. On peut aussi le considérer, si l'on veut, comme un anhydride mixte acéto-hypochloreux; et il est facile de voir que ces deux opinions n'en font qu'une.

Pourvu que vous soyez bien convaincus que le chlore remplace l'hydrogène typique de l'acide acétique hydraté, que le nouveau corps est bien réellement comparable par l'ensemble de ses caractères au type acétate, appelons-le acétate de chlore ou anhydride mixte, peu importe, l'esprit reste le même, la lettre seule change, et les disputes de mots deviennent rares depuis que les faits expérimentaux dominent.

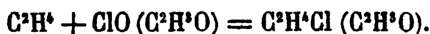
Permettez-moi maintenant, messieurs, de fixer votre attention sur quelques propriétés remarquables de l'anhydride acéto-hypochloreux. Ce corps est dangereux à manier à l'état de pureté, à cause des explosions violentes auxquelles il peut donner lieu; mais, dans la plupart des cas, on peut constater ses caractères propres en l'étendant de son poids d'anhydride acétique. Dans ce cas, on peut s'en servir sans crainte.

M. Carius a montré que l'acide hypochloreux hydraté ClOH s'unit par addition directe aux carbures non saturés, tels que l'éthylène, l'amylène, la benzine, etc. Avec l'éthylène, on obtient directement le glycol monochlorhydrique



$$C^2H^4 + ClOH = C^2H^4Cl\,(HO).$$

On peut prévoir que l'acétate de chlore fournira par une réaction semblable le glycol acéto-chlorhydrique :



$$C^2H^4 + ClO\,(C^2H^3O) = C^2H^4Cl\,(C^2H^3O).$$

Il en est bien ainsi, et vous pouvez constater que la combinaison est instantanée. En quelques minutes nous obtenons un volume assez notable de ce liquide, dont la préparation est si longue par les méthodes ordinaires.

Il m'a suffi de laisser couler goutte à goutte l'acétate de chlore dilué dans un flacon rempli d'éthylène et d'ajouter de l'eau. Cette méthode, plus rapide que celle de Carius, pourra se généraliser et servir à la production des alcools polyatomiques. A l'expérience précédente, que j'ai réalisée avec la collaboration de M. Lippmann, je puis ajouter celle de M. Silva, qui obtient avec l'amylène des résultats analogues (note IV).

Si le chlore de l'acétate de chlore est mis en liberté par la plupart des métaux, avec formation d'un acétate métallique, nous pouvons espérer une réaction analogue avec le brome et l'iode qui, vous le savez, sont plus oxydables que le chlore. J'ajoute du brome dans le tube qui contient de l'acétate de chlore; il se dégage, en effet, du chlore avec effervescence, et la couleur rouge du brome disparaît en quelques minutes. Évidemment nous avons de l'acétate de brome, liquide

incolore, mais très-altérable et se décomposant spontanément avec explosion et partant difficile à manier.

J'ai pu constater cependant que les métaux et l'iode agissent sur lui d'une manière semblable à ce qui se passe avec l'acétate de chlore. Du brome devient libre, et il se forme de l'acétate d'iode. La composition probable est donc ($C^2H^3O^2$)Br.

Avec l'iode le phénomène est encore plus saillant: l'iode solide disparaît et se dissout instantanément, le chlore se dégage en abondance, et, lorsque tout l'acétate de chlore est détruit, nous voyons se déposer des cristaux brillants et incolores. C'est l'acétate d'iode que nous avions formé au début de cette leçon avec le chlorure d'iode, mais que nous n'avions pas pu isoler à l'état de pureté parfaite. Nous voilà donc revenus par un détour à notre point de départ, et l'acétate de chlore, dont je vous ai entretenus longuement, va nous permettre d'atteindre le but dont nous n'avions fait qu'approcher.

Les cristaux dont je viens de parler peuvent être obtenus abondamment de la manière suivante: il suffit de délayer 15 à 20 grammes d'iode sec et pur dans environ 50 grammes d'anhydride acétique et de diriger dans le mélange, maintenu à la température ordinaire, un courant de gaz hypochloreux. L'expérience sera terminée lorsque le chlore cessera de se dégager avec effervescence, que le liquide sera entièrement décoloré et rempli d'une masse de petits cristaux grenus, incolores, mais sensibles à la lumière et brunissant sous son influence. Elle n'est cependant pas commode à diriger; le tube adducteur tend à se boucher continuellement, et veut être surveillé de près. De plus, la formation des cristaux grenus et sensibles à la lumière, qui représentent le terme ultime de la réaction,

est précédée de la précipitation d'une masse de cristaux jaunes formant de longues et belles aiguilles. Ceux-ci apparaissent lorsque l'iode est dissous et que la liqueur a pris une teinte jaune pâle. Ces aiguilles, dont nous reparlerons tout à l'heure, disparaissent à leur tour sous l'influence d'un courant prolongé d'acide hypochloreux et sont remplacées par les cristaux grenus ; en même temps il se dégage beaucoup de chlore.

Pour purifier les cristaux grenus, on décante l'eau mère acétique et on la remplace par de l'anhydride acétique frais. En chauffant le vase au bain-marie vers 60 degrés, ils se dissolvent en laissant un faible résidu blanc d'acide iodique. Le liquide clair décanté fournit par le refroidissement de magnifiques prismes, volumineux, incolores et brillants, à faces rhomboïdales. Le nouveau corps est très-sensible à l'action de la lumière qui le colore instantanément en rose, puis en brun. Cette coloration paraît due à la mise en liberté d'une couche superficielle d'iode. Les manipulations doivent donc se faire dans l'obscurité, à la lumière d'une bougie.

L'humidité de l'air et l'eau le décomposent immédiatement ; de l'iode est mis en liberté et la solution retient de l'acide iodique et de l'acide acétique.

L'alcool agit de même, mais en donnant de l'acétate d'éthyle. L'éther anhydre et la benzine sèche et pure le dissolvent à chaud et l'abandonnent par le refroidissement sous forme cristallisée.

Vers 140 degrés, il se décompose brusquement, presque avec explosion. Les produits de la décomposition sont : l'acide carbonique, l'iode et l'acétate de méthyle. Ces réactions concordent donc en tout point avec celles que nous avons signalées à propos du mé-

lange de chlorure d'iode et d'acétate de soude. Avec leur mode de formation bien net, nous avons tout lieu de croire que ces cristaux, si purs et si bien définis, représentent l'acétate d'iode $C^2H^3O^2I$ ou $C^2H^3O.O.I$, formé d'après l'équation



$$C^2H^3O^2Cl + I = C^2H^3O^2I + Cl.$$

Ajoutons encore, comme preuve à l'appui de cette opinion, que les métaux tels que le cuivre le décomposent avec production d'acétate de cuivre et d'iodure cuivreux. Le zinc-éthyle l'attaque énergiquement et donne de l'acétate de zinc, de l'acétate d'éthyle et de l'iodure d'éthyle.

Reste l'analyse élémentaire (note V).

Malgré mon attente appuyée sur toutes ces présomptions, elle n'a pas justifié la formule simple $C^2H^3O^2I$. Faite un grand nombre de fois avec des produits très-purs et de diverses origines, elle a constamment fourni des résultats conduisant à la formule $(C^2H^3O^2)^3I$. J'ai en outre pu constater que, dans l'action de l'iode sur l'acétate de chlore, pour trois atomes de chlore mis en liberté, un seul atome d'iode entrait en activité. La réaction doit donc se formuler :



$$3\,[(C^2H^3O^2)\,Cl] + I = Cl^3 + (C^2H^3O^2)^3\,I.$$

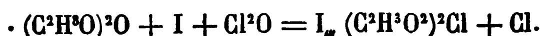
On ne peut se rendre compte de la constitution de ce corps qu'en supposant que l'iode fonctionne comme élément triatomique reliant trois atomes d'oxacétyle $I_{'''}\,(C^2H^3O^2)^3$. Ce fait du reste n'est pas isolé : n'avons-nous pas le trichlorure d'iode $I_{'''}\,Cl^3$ qui affirme également le rôle triatomique que l'iode peut jouer dans certains cas ? Il est à remarquer que la tendance triatomique de l'iode ne se révèle que tant qu'il intervient comme élément électropositif. On ne connaît, en effet,

aucun iodure métallique de la forme IM^2. En raison de la complication moléculaire de ce corps, auquel j'avais d'abord donné le nom d'*acétate d'iode*, il convient d'adopter une nomenclature qui se rapprocherait de celle des éthers des alcools polyatomiques, tels que la glycérine. Cette comparaison est d'autant plus juste que le radical C^3H^5 de la glycérine est, comme l'iode, tantôt monatomique dans le groupe allylique, tantôt triatomique dans le groupe glycérique. Nous pouvons dresser le tableau suivant, qui met ces analogies en pleine lumière :

$C^3H_{,}{}^5Cl$.	$I_{,}Cl$.	$C^3H_{,,,}{}^5Cl^3{}_{,}$.	$Io_{,,,}Cl^3$.
Chlorure d'allyle.	Protochlorure d'iode.	Glycérine trichlorhydrique ou trichorhydrine.	Trichlorure d'iode.
$(C^2H^3O^2)^3\ C^3H_{,,,}{}^5$	$(C^2H^3O^2)^3\ Io_{,,,}$		
Triacétine.	Cristaux d'acétate d'iode.		

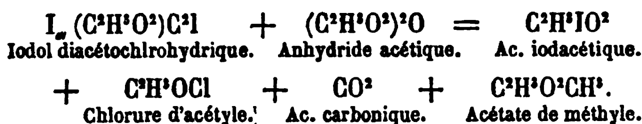
Je propose donc d'appeler le nouveau corps iodol triacétique. $I_{,,,}Cl^3$ serait l'iodol trichlorhydrique. D'après cela la théorie permet de prévoir l'existence de deux composés intermédiaires : l'un $I_{,,,}(C^2H^3O^2)^2Cl$ iodol diacétochlorhydrique, correspondant à la diacétochlorhydrine ; l'autre $I_{,,,}(C^2H^3O^2)Cl^2$, iodol acétodichlorhydrique, serait l'analogue de l'acétodichlorhydrine. C'est, en effet, ce que l'expérience confirme, en partie du moins.

Rappelons-nous les cristaux en aiguilles dont la formation précède celle de l'iodol triacétique ; malgré leur instabilité, la rapidité avec laquelle ils se décomposent spontanément et sous l'influence de l'humidité, j'ai pu, après beaucoup d'efforts, réussir à les analyser (note VI). Leur composition est précisément celle de l'iodol diacétochlorhydrique $I_{,,,}(C^2H^3O^2)^2Cl$. Il a pris naissance en vertu de l'équation



$$(C^2H^3O)^2O + I + Cl^2O = I_{,,,}(C^2H^3O^2)^2Cl + Cl.$$

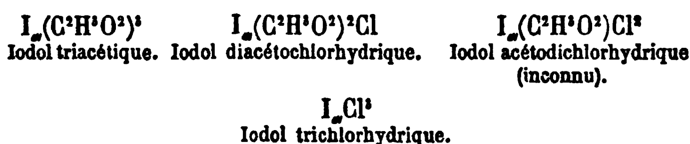
Chauffé vers 100 degrés, en présence de l'anhydride acétique, il se décompose brusquement en donnant du chlorure d'acétyle, de l'acide mono-iodacétique, de l'acide carbonique et de l'acétate de méthyle :



L'eau le détruit immédiatement avec production d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, d'acide iodique et de chlorure ou d'oxychlorure d'iode.

Quant au terme $I_{///}(C^2H^3O^2)Cl$, il fait défaut.

En résumé, nous avons la série suivante:



qui démontre la fonction triatomique de l'iode. Il est inutile de dire que l'iodol triacétique, malgré la complication inattendue de sa molécule, se rattache au type acétate (tricondensé) dans lequel l'iode (1 atome) occupe la place du métal (3 atomes). Les faits précédents confirment donc les idées théoriques qui m'ont guidé dans ces recherches. Il resterait à vérifier si le composé formé par le chlorure d'iode et l'acétate de soude est identique avec l'iodol triacétique ou représente le véritable acétate d'iode $C^2H^3O^2I$.

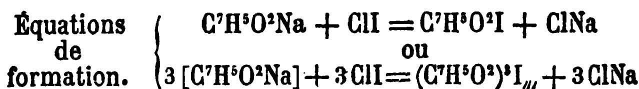
Les résultats précédents peuvent être jusqu'à un certain point généralisés.

Ainsi, avec l'acide butyrique anhydre et l'acide hypochloreux, on obtient un liquide jaunâtre dont les propriétés rappellent beaucoup celles de l'acétate de chlore. Il détone sous l'influence de la chaleur, se

décompose lentement à la lumière et se comporte avec l'eau, l'iode, le brome et les métaux comme son homologue acétique. Sa composition probable est représentée par la formule $(C^4H^7O^2)Cl$.

De même, en dirigeant un courant de gaz hypochloreux dans de l'anhydride butyrique tenant en suspension de l'iode, on voit l'iode disparaître et se décolorer en même temps qu'il se dégage du chlore; mais, comme le composé iodé formé ne se sépare pas avec la même netteté que l'iodol triacétique, il n'a pu être étudié davantage. La masse demi-liquide obtenue se décompose brusquement par la chaleur en donnant de l'acide carbonique, de l'iode libre et du butyrate de propyle; ce qui rend très-probable l'existence d'un iodol butyrique.

Si nous versons du protochlorure d'iode sur du benzoate de soude sec (atome pour atome), l'odeur du chlorure disparaît, la masse s'échauffe sensiblement, mais il ne se dégage pas de gaz. En chauffant ensuite la cornue au-dessus de 100 degrés, une décomposition brusque survient; il se dégage des torrents d'acide carbonique, puis, en distillant, nous faisons passer dans le récipient de l'iode libre et un mélange de benzines mono-bi-tri et quadrihydratées (note VII), ainsi que du benzoate de phényle. Cette réaction peut s'interpréter comme celle de l'acétate de soude. Au premier moment, il se forme du benzoate d'iode que la chaleur décompose :

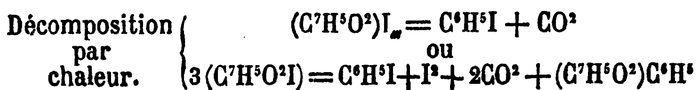


Équations de formation.

$$C^7H^5O^2Na + ClI = C^7H^5O^2I + ClNa$$

ou

$$3\,[C^7H^5O^2Na] + 3\,ClI = (C^7H^5O^2)^3I_{'''} + 3\,ClNa$$



Décomposition par chaleur.

$$(C^7H^5O^2)I_{'''} = C^6H^5I + CO^2$$

ou

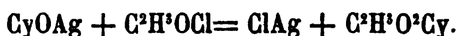
$$3\,(C^7H^5O^2I) = C^6H^5I + I^2 + 2CO^2 + (C^7H^5O^2)C^6H^5$$

Les benzines bi-tri et quadri-iodées, qui n'apparaissent qu'en petites proportions, seraient formées par l'action secondaire du chlorure d'iode en excès sur la benzine mono-iodée.

D'après des expériences récentes et encore inédites de M. Koch, le salicylate de soude fournit avec le chlorure d'iode de l'acide carbonique et des acides phéniques iodés.

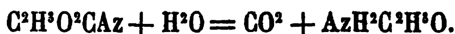
Le cyanogène, radical composé électronégatif et comparable au chlore, peut également donner un dérivé analogue à l'acétate de chlore (note VIII).

J'ai obtenu l'acétate de cyanogène $C^2H^3O^2Cy$ en distillant le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent sec :



$$CyOAg + C^2H^3OCl = ClAg + C^2H^3O^2Cy.$$

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte et irritante. Il se décompose instantanément au contact de l'eau, en donnant de l'acide carbonique et de l'acétamide :



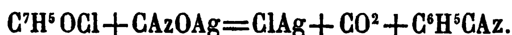
$$C^2H^3O^2CAz + H^2O = CO^2 + AzH^2C^2H^3O.$$

La chaleur le dédouble en acide carbonique et cyanure de méthyle (acétonitrile) :



$$C^2H^3O^2CAz = CO^2 + CAz, CH^3.$$

Ce sont-là ses caractères les plus tranchés. Il est à remarquer que le chlorure de benzoïle, en réagissant sur le cyanate d'argent, donne lieu, lorsque l'on chauffe la masse, à un vif dégagement d'acide carbonique, avec production de cyanure de phényle :



$$C^7H^5OCl + CAzOAg = ClAg + CO^2 + C^6H^5CAz.$$

Enfin, pour terminer, je signalerai en passant les combinaisons que j'ai obtenues avec l'anhydride acé-

tique et les acides arsénieux, borique, phosphorique, sulfurique, tartrique anhydres; une combinaison très-intéressante d'acide sulfurique anhydre et d'acide hypochloreux qui cristallise en belles aiguilles (notes IX et X).

Vous le voyez donc, messieurs, l'idée fondamentale qui m'a guidé à entreprendre ces recherches se trouve pleinement vérifiée par l'expérience. J'ai voulu construire des corps qui seraient de véritables sels dans lesquels le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène tiendraient la place du sodium, du fer, du cuivre, etc., et vous venez d'assister à la synthèse de l'acétate de chlore, des acétates de brome, d'iode, de cyanogène.

Rien ne paraît plus simple que d'étendre ces données à d'autres groupes, et vous avez pu voir que j'ai dirigé des expériences dans ce but; mais vous comprendrez facilement qu'on touche immédiatement à des difficultés pratiques, nées de la grande instabilité de tous ces produits formés, si je puis m'exprimer ainsi, à l'encontre des affinités normales et classiques. Un corps peut être virtuellement possible, et cependant les conditions nécessaires à sa formation rendent quelquefois sa synthèse impraticable. Ainsi, pour faire du benzoate de chlore, il ne s'agit que de combiner l'anhydride hypochloreux à l'anhydride benzoïque; malheureusement, à froid il ne se reproduit rien, et si je chauffe, l'acide hypochloreux détone avant que j'aie pu atteindre le degré où la combinaison pourrait s'effectuer et où elle serait encore stable elle-même. Quoi qu'il en soit, il me semble bien prouvé que l'existence de sels à radicaux éminemment électronégatifs, simples ou composés, tels que le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, est mise hors de doute. Ces expériences et ces résultats prêtent un

nouvel appui aux idées de types tels que les entendait Gerhardt, ainsi qu'à la théorie de l'atomicité des éléments.

Dans cette rapide esquisse, j'ai omis bien des faits secondaires, quoique souvent importants, observés en passant, mais dont le développement aurait pu nuire à l'unité du but que je me proposais dans cette leçon. Je serais heureux si les phénomènes que je viens d'exposer et les expériences les plus saillantes apportées à l'appui de ma démonstration ont pu éveiller votre intérêt et captiver votre curiosité.

NOTE I.

EXPÉRIENCE RELATIVE A L'ACTION DU PROTOCHLORURE D'IODE SUR L'ACÉTATE DE SOUDE SEC.

1° *Examen du liquide volatil condensé dans le réfrigérant.* — Ce liquide, agité avec un peu de mercure, qui enlève l'iode libre, se décolore complétement et présente alors une odeur éthérée agréable, mêlée d'une odeur faiblement acide, due à la présence d'un peu d'acide acétique libre. Il a été distillé sur de la craie, pour saturer l'acide; presque tout a passé vers 50 degrés. Ainsi purifié, il présente les caractères suivants : il est limpide, très-mobile; il surnage d'abord l'eau, puis s'y dissout par l'agitation; odeur douce et éthérée. Il brûle avec une flamme blanche, bleuâtre, sans mélange de vert et sans production de vapeur d'iode. Son point d'ébullition est d'environ 55 degrés. Quand on fait passer les vapeurs de ce produit sur de la chaux pure, chauffée au rouge, et qu'on dissout ensuite la chaux dans l'acide nitrique étendu, la liqueur donne un *très-faible* précipité jaune d'iodure d'argent, ce qui indique l'existence de traces d'un composé iodé volatil mélangé au produit principal. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

0gr,422 de matière ont donné 0gr,743 d'acide carbonique, et 0gr,295 d'eau.

La formule $C^2H^4O\,(CH^2O) = C^3H^6O^2$ exige :

		Théorie.	Expérience.
$C^3 =$	36	48,64	48,01
$H^6 =$	6	8,10	7,76
$O^2 =$	32	43,26	
	74	100,00	

La petite discordance entre le calcul et l'expérience tient à la présence du produit iodé qu'il est difficile d'éliminer complétement.

Pour confirmer ces résultats, j'ai constaté que, par l'é-

bullition avec l'hydrate de potasse, le produit se dédouble en acétate de potasse et en alcool méthylique; en même temps il se forme des traces d'iodure alcalin, ce qui permet d'admettre par analogie que le produit iodé est de l'iodure de méthyle, qu'il m'a été impossible d'isoler pour une analyse, vu sa faible proportion.

2° *Examen du gaz.* — Le gaz recueilli sur la cuve à mercure trouble l'eau de chaux et peut être en grande partie absorbé par la potasse; il contient par conséquent des proportions notables d'acide carbonique. Néanmoins, en examinant les portions de gaz recueillies alors que tout l'air de l'appareil a été expulsé, on trouve un résidu d'environ 8 à 10 pour 100 de gaz non absorbable. Ce résidu possède une odeur éthérée agréable, il brûle avec une flamme verte; l'eau en dissout une fois et demi son volume.

Analyse. On a mélangé dans un eudiomètre 12 divisions de gaz, 39 d'oxygène. Après l'explosion, il restait 33 divisions. Après l'absorption par la potasse, il restait 21 divisions d'oxygène pur. Il a donc disparu 18 volumes d'oxygène, dont 12 ont été employés à faire de l'acide carbonique et 6 à faire de l'eau. Ces résultats, joints aux autres propriétés, prouvent que le gaz en question est du chlorure de méthyle (CH^3Cl) = 2 volumes.

La dose de chlorure de méthyle formée varie avec les conditions de l'expérience. Elle augmente avec le rapport entre le chlorure d'iode et l'acétate de soude. Ainsi, dans une expérience où ce rapport était de 2 équivalents de chlorure pour 1 équivalent d'acétate, j'ai obtenu 66 pour 100 d'acide carbonique et 34 pour 100 de chlorure de méthyle; dans une autre où il était de 1 équivalent à 1 équivalent, le gaz recueilli ne contenait que 8 pour 100 de chlorure de méthyle. Dans le courant d'une même expérience, les premières portions de gaz contiennent toujours beaucoup plus de chlorure de méthyle que les dernières, qui quelquefois en sont exemptes. Ainsi la production du chlorure de méthyle semble liée à l'emploi d'un excès de protochlorure d'iode.

NOTE II.

ANALYSE DU COMPOSÉ LIQUIDE FORMÉ PAR ADDITION ENTRE LES DEUX ANHYDRIDES HYPOCHLOREUX ET ACÉTIQUE.

Je me suis contenté du dosage du chlore, la détermination du carbone et de l'hydrogène étant rendue très-difficile par la violence avec laquelle le produit détone. Du reste, cette vérification suffit.

J'ai dissous un poids déterminé de matière dans l'eau, la solution, réduite par l'acide sulfureux, a été précipitée par le nitrate d'argent.

0gr,370 de matière ont donné 0gr,580 de chlorure d'argent correspondant à 38gr,77 p. 100 de chlore.

La formule $C^2H^3O(OCl)$ exige 37gr,566 p. 100 de chlore.

NOTE III.

ACTION DES MÉTAUX SUR LE COMPOSÉ D'ANHYDRIDES ACÉTIQUE ET HYPOCHLOREUX.

D'après leur mode d'action, les métaux peuvent se diviser en trois classes.

La première comprend les métaux qui n'agissent que par leur présence. Ils décomposent le produit, soit à la température ordinaire, soit vers 50 ou 60 degrés, avec dégagement de chlore et d'oxygène. Nous avons dans cette classe :

1° Le platine, fondu ou forgé ; il est sans action à froid et à chaud ; mais sous forme de noir, de mousse ou d'éponge, il y a décomposition plus rapide à chaud qu'à froid.

2° L'iridium. Action nulle à froid, très-faible à chaud.

3° Le palladium forgé en lames est sans action à froid, mais il agit énergiquement à chaud.

4° L'or et l'argent se comportent comme le palladium.

La seconde classe renferme les métaux qui décomposent le liquide, soit à froid, soit à 50 degrés, avec dégagement plus ou moins rapide de chlore, production d'un acétate du métal et formation de très-faibles quantités de chlorure,

qui n'apparaît que comme un produit d'une action secondaire toujours assez faible. Ce sont :

1° Le sodium, qui donne une réaction énergique, même à froid.

2° Le potassium, qui se comporte comme le sodium.

3° Le magnésium, action vive, même à froid, mais moins que pour le sodium.

4° L'aluminium, action lente d'abord, puis très-vive.

5° Le manganèse (fonte de), action lente à froid, plus rapide à chaud. Il se forme une solution brune d'acétate de peroxyde ou de sesquioxyde.

6° Le fer, action vive, même à froid au début, qui se ralentit, puis s'arrête par suite d'un dépôt d'acétate de peroxyde.

7° Le nickel, comme pour le fer. Production d'un acétate de peroxyde précipitable en brun par l'ammoniaque.

8° Le zinc, action vive d'abord, puis ralentie par un dépôt d'acétate.

9° Le bismuth, action très-vive, dépôt d'acétate cristallisé.

10° Le cuivre, action très-vive même à froid.

11° Le plomb, action lente à froid, plus vive à chaud.

12° Le cadmium, action très-vive même à froid.

13° Le mercure, action très-vive même à froid.

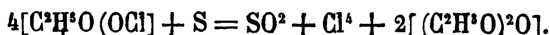
14° L'étain, action très-vive surtout à chaud.

15° L'antimoine ; comme l'étain.

La troisième classe comprendrait les métaux inactifs. Le chrome et le platine fondu paraissent être dans ce cas.

Action des peroxydes. — Le peroxyde de manganèse naturel en poudre ne produit aucun effet, ni à froid, ni à chaud. Le peroxyde de plomb agit à chaud comme le platine en éponge, mais moins énergiquement.

Action des métalloïdes. — L'acétate de chlore est vivement attaqué par le soufre. La réaction se fait avec bruissement et il se dégage un mélange de chlore et d'acide sulfureux ; elle peut se formuler ainsi :



$$4[C^2H^3O(OCl)] + S = SO^2 + Cl^4 + 2[(C^2H^3O)^2O].$$

L'iode se dissout instantanément en se décolorant, il se dégage beaucoup de chlore (voir le texte). Le brome se comporte comme l'iode.

Le phosphore donne lieu à une violente réaction et à un dégagement de lumière ; il se forme de l'acide phosphorique et du chlore libre.

L'arsenic agit vivement; il se sépare du chlore et il se dépose une masse blanche gélatineuse non examinée.

Le silicium amorphe est sans action même à chaud.

Le charbon de bois et le graphite réagissent à chaud avec dégagement de chlore et d'acide carbonique.

Les composés binaires à éléments actifs réagissent également, comme si les deux éléments étaient isolés.

Ainsi l'iodure de potassium dégage rapidement du chlore et il se forme, outre l'acétate de potassium, le composé iodé formé par l'iode et l'acétate de chlore.

Le chlorure d'iode dégage du chlore et donne le même produit.

Les sulfures de cuivre, de bismuth, etc., dégagent du chlore, de l'acide sulfureux et il se forme un acétate métallique. L'arséniure de fer dégage du chlore, donne de l'acétate de peroxyde de fer et le même composé gélatineux observé avec l'arsenic seul.

Les matières organiques telles que le sucre s'oxydent à chaud et dégagent du chlore.

On peut donc dire, d'une manière assez générale, que presque tous les corps plus électropositifs que le chlore le chassent de sa combinaison acétique, tantôt en donnant des acétates, tantôt en s'oxydant comme ils le feraient en présence de l'acide hypochloreux.

NOTE IV.

DÉTAILS SUR LA FORMATION DU GLYCOL ACÉTOCHLORHYDRIQUE AU MOYEN DE L'ACÉTATE DE CHLORE.

L'acide hypochloreux anhydre préparé par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure est dirigé dans 100 grammes environ d'anhydride acétique refroidi. On charge le liquide jusqu'à ce qu'il ait absorbé 20 à 30 p. 100 de son poids de composé chloré, il est alors saturé au quart. Dans le mélange d'acétate de chlore et d'anhydride acétique, on fait passer un courant lent d'éthygène sec, en ayant soin de refroidir avec de l'eau glacée. Lorsque l'éthylène cesse de se dissoudre, on peut s'assurer que toute trace d'acétate a disparu. Ainsi quelques gouttes de liquide dissoutes dans l'eau ne produiront plus aucun effet sur le sulfate d'indigo. Pour isoler le produit de la réaction, il suffit d'ajouter une

quantité suffisante d'eau et d'agiter. L'excès d'anhydride acétique s'hydrate et se dissout, tandis qu'il se réunit au fond un liquide incolore plus dense que l'eau. Ce liquide, lavé plusieurs fois pour enlever les dernières traces d'acide acétique, puis séché sur du chlorure de calcium, a été soumis à la distillation. L'ébullition commence à 148° et les deux tiers du produit passent à cette température. Le thermomètre s'élève alors rapidement pour atteindre 190°, point auquel distille une certaine quantité d'un second liquide incolore, tandis qu'il reste encore un troisième corps à point d'ébullition plus élevé.

Le liquide bouillant à 148° représente, par ses caractères physiques et chimiques, le glycol acétochlorhydrique



$$C^2H^4Cl\,(C^2H^3O).$$

Ainsi il se saponifie très-facilement par la potasse ou la chaux, en donnant un liquide très-volatil, à odeur caractéristique qui n'est autre chose que l'oxyde d'éthylène. Chauffé avec de l'eau, il donne de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

I. Matière 0,2905, acide carbonique 0,4175, eau 0,158.
II. Matière 0,376, acide carbonique 0,5432, eau 0,203.
III. Matière 0,234, chlorure d'argent 0,270.

		Théorie.	I.	II.	III.
C^4	48	39,18	39,19	39,40	»
H^7	7	5,7	5,95	5,90	»
Cl	35,5	28,9	»	»	28,5
O^2	32		»	»	»
	122,5				

Le produit bouillant à 190° a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière 0,325, acide carbonique 0,400, eau 0,1335.
II. Matière 0,4315, chlorure d'argent 0,614 + argent du filtre 0,033.

D'où :

	I.	II.
Carbone.	35,5	»
Hydrogène. . . .	4,58	»
Chlore..	»	37,60

Nous disposions d'une trop petite quantité de matière pour pousser nos expériences plus loin sur ce second produit.

Avec l'amylène, en opérant dans les mêmes conditions, l'on sépare un liquide insoluble qui ne peut être fractionné que dans le vide et qui a donné à l'analyse des nombres correspondant assez exactement à un mélange à équivalents égaux d'amylglycol acétochlorhydrique et d'amylglycol acétochlorhydrique monochloré.

NOTE V.

EXPÉRIENCES CONCERNANT L'ACÉTATE D'IODE OU IODOL TRIACÉTIQUE.

La succession de phénomènes signalée dans la préparation de l'iodol triacétique se présente toujours avec une grande régularité, lorsque l'opération est bien conduite ; cependant, en augmentant la dose d'anhydride acétique sans modifier la quantité d'iode, la précipitation des cristaux en aiguilles pourra faire défaut et le terme de la réaction ne sera annoncé que par le dépôt des cristaux grenus qui sont moins solubles que les premiers dans l'anhydride acétique. Je m'occuperai d'abord des cristaux grenus formés évidemment par l'action ultérieure de l'acide hypochloreux sur les aiguilles jaunes.

Les cristaux d'iodol triacétique purifiés comme il a été dit plus haut se colorent en rose, puis en brun à la lumière diffuse, même au sein de leur eau mère acétique ; au bout de quelques secondes on voit leur surface brillante se ternir. Ainsi colorés, ils se redissolvent à chaud dans l'anhydride acétique sans lui communiquer une teinte brune bien prononcée et se déposent de nouveau incolores par le refroidissement. Il résulte de là que l'altération provoquée par la lumière n'est pas profonde et reste superficielle ; la légère couche d'iode devenue libre forme un écran opaque qui préserve les parties sous-jacentes. Pendant l'été les échantillons se décomposent entièrement en peu de jours avec mise en liberté de beaucoup d'iode.

Pour isoler les cristaux dans un état propre à l'analyse élémentaire, on commence par les purifier par deux ou trois cristallisations dans l'anhydride acétique opérées comme il est dit plus haut. On décante et on fait bien égoutter le liquide qui les baigne, puis on lave plusieurs fois soit avec de l'éther bien anhydre, soit avec du tétrachlorure de carbone,

employés froids après une ébullition prolongée et une distillation sur des fragments de sodium. Au moyen d'un courant d'air sec à 50 degrés, on expulse le liquide très-volatil et l'on conserve les cristaux ainsi desséchés dans un tube scellé à la lampe et entouré de papier noir. Dans toutes ces manipulations il faut éviter avec soin l'accès de l'humidité et de la lumière du jour.

Analyse des cristaux purifiés par le procédé précédent.

Je prouverai d'abord, ce qui est bien nécessaire vu les circonstances de formation, que le corps en question ne contient pas de chlore.

0^{gr},675 d'iodure d'argent obtenu en calcinant le produit avec de la chaux pure, dissolvant dans l'acide azotique étendu et précipitant par le nitrate d'argent, ont été traités à chaud par un courant de chlore sec, jusqu'à élimination totale de l'iode. La perte a été de 0^{gr},260.

En supposant l'iodure exempt de chlorure, elle eût été de 0^{gr},262.

Il est évident, d'après cela, que les cristaux représentent un composé organique iodé, sans trace de chlore.

En second lieu, l'iode s'y trouve sous une autre forme que dans les dérivés iodés ordinaires, tels que l'acide iodacétique. En effet, en traitant le corps par l'eau, tout l'iode qu'il renferme se retrouve à l'état libre ou à l'état d'acide iodique.

I. 1^{gr},067 de matière ont été traités par l'eau, et la solution a été mise en contact avec du zinc jusqu'à complète réduction de l'acide iodique et dissolution de l'iode libre. On a trouvé 0^{gr},835 d'iodure d'argent correspondant à iode pour 100, 42,28.

II. 1^{gr},472 de la matière calcinée avec de la chaux pure ont donné, par le procédé ordinaire de dosage de l'iode dans les matières organiques.

1^{gr},128 d'iodure d'argent correspondant à iode pour 100, 41,41.

III. 0^{gr},8675 de matière ont donné par le procédé ordinaire de dosage de l'iode dans les matières organiques :

0^{gr},662 d'iodure d'argent correspondant à iode pour 100, 41,24.

IV. 1^{gr},052 de matière ont donné : acide carbonique 0^{gr},879, eau 0^{gr},280.

V. 11gr,052 de matière ont donné : acide carbonique 0gr,875, eau 0gr,268.

VI. 0gr,328 de matière ont donné : iodure d'argent 0gr,260.

VII. 1gr,058 de matière ont donné : acide carbonique 0gr,865, eau 0gr,270.

Ces résultats conduisent nécessairement, comme formule la plus simple, à l'expression $C^6H^9IO^6 = (C^2H^3O^2)^3I$.

	Théorie.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C^6 = 72$	23,68	»	»	»	22,21	22,78	»	22,30
$H^9 = 9$	2,96	»	»	»	2,83	2,95	»	2,83
$I = 127$	41,77	42,28	41,41	41,24	»	»	42,83	»
$O^6 = 96$	31,59	»	»	»	»	»	»	»
304	100,00							

L'iodol triacétique n'agit pas à froid sur la benzine pure et sèche. Si l'on chauffe le mélange en présence d'un excès de benzine de manière à ne pas dépasser le point d'ébullition du carbure d'hydrogène, l'iodol se dissout d'abord et peut cristalliser par le refroidissement; mais peu à peu il disparaît, et lorsque le liquide cesse de déposer des cristaux à froid, on trouve outre l'excès de benzine : 1° un liquide bouillant entre 186° et 190° qui possède les propriétés et la composition de la benzine mono-iodée, obtenue déjà par l'action du chlorure d'iode sur le benzoate de sodium; 2° un corps solide, insoluble dans l'eau, soluble et cristallisable dans l'alcool, qui a fourni de 85,26 à 85,8 pour 100 d'iode et qui semble être un mélange de benzine tétra et quinti-iodée. La production de la benzine mono-iodée qui représente le principal terme de la réaction est liée à la formation simultanée d'acide carbonique, d'acide acétique et d'acétate de méthyle. On a en effet :



$$I(C^2H^3O^2)^3 + C^6H^6 = C^6H^5I + C^2H^4O^2 + C^2H^3O^2CH^3 + CO^2.$$

NOTE VI.

Les aiguilles jaunes formées dans la première phase de la préparation de l'iodol triacétique sont purifiées par deux ou trois cristallisations dans l'anhydride acétique. (Pour la dissolution, il ne faut pas dépasser 40 à 50 degrés.) On laisse bien égoutter l'eau mère acétique, puis on lave à plusieurs reprises avec du tétrachlorure de carbone refroidi

à 10 degrés au-dessous de zéro ; enfin on sèche dans le vide sec pour éliminer l'excès de chlorure de carbone. Une fois séchées, elles se conservent longtemps à l'abri de l'humidité et ne subissent pas aussi facilement la décomposition spontanée que l'on observe toujours au bout de quelques jours, lorsqu'elles baignent dans leur eau mère acétique. Elles ont donné les nombres suivants :

I. Matière, $0^{gr},7985$; acide carbonique, $0^{gr},480$; eau, $0^{gr},152$.

II. Matière, $1^{gr},677$; mélange d'iodure et de chlorure d'argent, $2^{gr},165$.

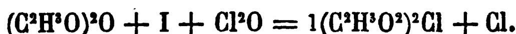
III. Mélange de chlorure et d'iodure d'argent, $0^{gr},737$. Le même transformé en iodure d'argent par l'iodure de potassium, $0^{gr},926$.

IV. Mélange d'iodure et de chlorure d'argent, $0^{gr},939$; le même transformé en chlorure d'argent par le chlore, $0^{gr},711$.

Ces nombres conduisent à la formule $I_a(C^2H^3O^2)^2Cl$ de l'iodol diacétochlorhydrique.

	Théorie.	I.	II.
Carbone	17,11	16,39	»
Hydrogène	2,13	2,12	»
Chlore	12,65	»	12,04
Iode	45,28	»	43,20
Oxygène	»	»	

L'iodol diacétochlorhydrique se produit d'après l'équation



$$(C^2H^3O)^2O + I + Cl^2O = 1(C^2H^3O^2)^2Cl + Cl.$$

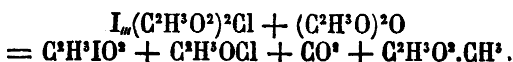
En effet, pendant sa formation on n'observe que la disparition de l'iode et un dégagement de chlore. Un excès d'acide hypochloreux, en présence de l'anhydride acétique, le transforme en iodol triacétique avec une vive effervescence de chlore :



$$2[I_a(C^2H^3O^2)^2Cl] + Cl^2O + (C^2H^3O)^2O = Cl^4 + 2]I_a(C^2H^3O^2)^3].$$

L'eau le décompose immédiatement avec production d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, d'acide iodique et de chlorure d'iode. Chauffé avec de l'acide acétique anhydre, il se décompose vers 100 degrés en donnant du chlorure d'acétyle, de l'acide iodacétique, un peu d'iode libre, de l'acide carbonique et de l'acétate de méthyle ; en négligeant

l'iode libre qui provient, vu son peu d'abondance, d'une décomposition secondaire. On a, en effet,



$$I_{III}(C^2H^3O^2)^2Cl + (C^2H^3O)^2O$$
$$= C^2H^2IO^2 + C^2H^3OCl + CO^2 + C^2H^3O^2.CH^3.$$

Cette décomposition fournit un procédé de préparation de l'acide iodacétique.

NOTE VII.

ACTION DU PROTOCHLORURE D'IODE SUR LE BENZOATE DE SODIUM.

Lorsqu'on chauffe à feu nu le mélange de protochlorure d'iode et de benzoate de soude, il s'établit une violente réaction. Du gaz carbonique pur se dégage en abondance; il passe dans le récipient beaucoup d'iode, de l'acide benzoïque et différents produits que l'on sépare facilement des deux premiers au moyen d'une lessive de soude caustique. Il reste au fond de la lessive un liquide huileux dense et incolore. Ce liquide est un mélange qui se sépare par la distillation fractionnée. J'ai pu en retirer :

1° De petites quantités de benzine;

2° Un liquide bouillant entre 185 et 190 degrés qui forme les trois quarts de la masse totale;

4° Un corps solide bouillant vers 250 degrés. C'est après le précédent le corps le plus abondant;

4° Un liquide oléagineux bouillant vers 300 degrés.

Le liquide bouillant à 185° se purifie aisément par distillation. 300 grammes de benzoate de soude en ont fourni environ 50 grammes. Après la distillation, il présente toujours une teinte rougeâtre due à une décomposition partielle avec mise en liberté d'iode. On le décolore facilement avec du mercure, mais à la longue il se colore de nouveau. La densité est environ de 1,69; sa densité de vapeur a été trouvée = 7,362. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, d'une odeur agréable rappelant celle de la benzine. Chauffé avec du sodium, il donne de la benzine, une substance noire charbonneuse et une petite quantité de carbure blanc solide, volatil à une température élevée, qui pourrait être le diphényle. Soumis à l'analyse, ce liquide a donné des nombres concordant

avec la formule C^6H^5I, qui est celle de la benzine monoiodée.

I.	0gr,5595	matière.	Acide carbon.	0,720	Eau.	0,122
II.	0gr,5295	»	»	0,672	»	0,124
III.	0gr,465	»	Iodure d'argent.	»	0,554	
IV.	0gr,415	»	»		0,490	

		Théorie.	I.	II.	III.	IV.
C^6	72	35,29	35,09	34,61	»	»
H^5	5	2,45	2,42	2,60	»	»
I	127	62,26	»		63,22	63,80
	204					

Le produit solide bouillant vers 280 degrés s'obtient facilement pur par une ou deux cristallisations dans l'éther ou l'alcool ; par l'évaporation lente de ces solutions, il se dépose en belles lames nacrées qui ressemblent à de la naphtaline. Il est insoluble dans l'eau, plus dense que l'eau, fond à 122 degrés et se fige par le refroidissement en une masse cristalline ; il se sublime facilement. Son odeur rappelle celle du premier composé. Les nombres trouvés à l'analyse conduisent à la formule de la benzine biiodée $C^6H^4I^2$ qui a été obtenu depuis par M. Kekulé en chauffant la benzine avec un mélange d'iode et d'acide iodique.

I. 0gr,265 matière ; acide carbonique, 0gr,1975 ; eau perdue.

II. 0gr,3415 matière ; acide carbonique, 0,283 ; eau perdue.

III. 0gr,2945 matière ; acide carbonique, 0,2445 ; eau 0,037.

IV. 0gr,320 matière ; iodure d'argent, 0,445.

		Théorie.	I.	II.	III.	IV.
C^6	72	21,82	20,32	22,60	22,64	»
H^4	4	1,21	»	»	1,39	»
I^2	254	76,97	»	»		75,15
	330					

Le liquide huileux bouillant vers 300 degrés ne s'obtient qu'en petites quantités, et je n'ai pas pu le débarrasser complétement de la benzine biiodée ; mais comme il se dédouble par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse en benzoate et phénate de potasse, on doit le considérer comme du benzoate de phényle. On voit d'après ces résultats que l'action du chlorure d'iode sur le benzoate de soude est parallèle à celle du chlorure d'iode sur l'acétate de soude. Seulement ici la formation du benzoate de phényle

est très-restreinte, tandis qu'avec l'acétate on obtient beaucoup d'éther méthylacétique et très-peu d'iodure de méthyle.

ACTION DU PROTOCHLORURE D'IODE SUR LE NITROBENZOATE DE SOUDE.

Quand on mélange équivalents égaux de nitrobenzoate de soude et de chlorure d'iode, la masse s'échauffe ; l'odeur du chlorure d'iode disparaît sans que rien se dégage. Nous admettons qu'à ce moment il s'est formé du nitrobenzoate d'iode. Quand on chauffe brusquement, il s'établit une réaction tellement vive, que l'on perd tous les produits. Si au contraire on a soin de chauffer au bain de sable avec ménagements, l'acide carbonique se dégage régulièrement. Quand l'émission du gaz a cessé, on traite le résidu par une lessive de soude, qui dissout de l'iode, de l'acide nitrobenzoïque et le sel marin, et laisse un liquide oléagineux, jaune, plus dense que l'eau, d'une odeur prononcée d'amandes amères, bouillant à environ 290 degrés, mais en se décomposant partiellement avec mise en liberté d'iode; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Le produit rectifié, soumis à l'analyse, a donné des résultats qui concordent avec la formule de la nitrobenzine monoiodée :



$$C^6H^4(AzO^2)I.$$

I.	0gr,322 de matière	ont donné :	Ac. carbon.,	0,332.	Eau,	0,046.
II.	0,272	—	—	0,286.	—	0,040.
III.	0,285	—	—	cent. c. 17,5 d'az. à 15° temp.	et 749 de press.	
IV.	0,308	—	—	16,5 — à 16° —	et 742 —	
V.	0,293	—	—	iodure d'argent, 0,280.		
VI.	0,246	—	—	— 0,238.		

		Théorie.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^6	72	28,91	28,11	28,67	»	»	»	»
H^4	4	1,60	1,58	1,63	»	»	»	»
Az	14	5,62	»	»	6,99	6,09	»	»
I	127	51,00	»	»	»	»	56,64	52,28
O^2	32	12,87	»	»	»	»		
	249	100,00						

La partie la moins volatile du produit brut insoluble dans la soude laisse déposer des aiguilles cristallines obtenues en trop petites quantités pour une analyse, mais qui sont probablement une nitrobenzine plus iodée que la pre-

mière. Ce résidu renferme également un corps se dédoublant par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse en nitrobenzoate et phénate de potasse (nitrobenzoate de phényle).

ACTION DU PROTOCHLORURE D'IODE SUR LE BROMOBENZOATE DE SOUDE.

En chauffant le produit brut de l'action du protochlorure d'iode sur le bromobenzoate de soude, on observe un dégagement d'acide carbonique, il passe à la distillation beaucoup d'iode et d'acide bromobenzoïque. Quand on traite le produit desséché par la soude, il reste un liquide huileux, dense, duquel on peut retirer : 1° de la benzine mono-iodée, 2° une huile à point d'ébullition élevé, se dédoublant par l'hydrate de potasse en bromobenzoate et phénate et renfermant probablement d'après cela du bromobenzoate de phényle. On n'obtient pas de benzine bromo-iodée.

NOTE VIII.

RECHERCHES RELATIVES A L'ACÉTATE DE CYANOGÈNE.

J'ai essayé de préparer l'acétate de cyanogène par la réaction de l'iodure de cyanogène sur l'acétate d'argent, d'après l'équation

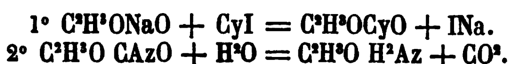


$$C^2H^3O\,AgO + ICy = C^2H^3O\,CyO + IAg\,;$$

mais cette méthode ne m'a fourni aucun résultat concluant.

L'acétate d'argent et l'iodure de cyanogène peuvent être mélangés à froid sans qu'il y ait réaction ; si on chauffe doucement la masse, elle subit à un moment donné une demi-fusion qui se propage rapidement de l'endroit le plus chaud au reste du mélange ; en même temps la teinte passe du blanc au jaune verdâtre ; une petite quantité d'iodure de cyanogène se sublime sous l'influence de la chaleur de la réaction. On voit évidemment, quand on dirige l'opération, que les deux réactifs ont été absorbés par la double décomposition prévue. Le résidu est sec et ne

dégage rien quand on le soumet à la température d'un bain-marie en ébullition ; mais si on le chauffe à feu nu, dans le but de séparer l'acétate de cyanogène formé, il détone en brisant la cornue. Une solution aqueuse ou alcoolique d'iodure de cyanogène donne avec l'acétate d'argent un précipité jaune-paille qui, lavé et séché, fait explosion à chaud en laissant un abondant résidu d'iodure d'argent. Pendant l'ébullition d'une solution alcoolique ou aqueuse d'acétate de soude et d'iodure de cyanogène, on obtient un corps qui présente les propriétés de l'acétamide. La formation de l'acétamide peut s'expliquer par les deux doubles décompositions suivantes :



$$1^\circ\ C^2H^3ONaO + CyI = C^2H^3OCyO + INa.$$
$$2^\circ\ C^2H^3O\ CAzO + H^2O = C^2H^3O\ H^2Az + CO^2.$$

En traitant par l'eau le produit brut de l'action de l'iodure de cyanogène sur l'acétate d'argent, on observe également une décomposition accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et de production d'acétamide. Ces faits permettent de soupçonner l'existence de l'acétate de cyanogène. L'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent conduit beaucoup plus nettement au but que je voulais atteindre. Ces deux corps réagissent avec beaucoup d'énergie ; aussi convient-il d'en opérer le mélange peu à peu et en refroidissant fortement.

Le procédé qui m'a paru le plus avantageux consiste à verser la quantité de chlorure d'acétyle sur laquelle on veut opérer (100 à 150 grammes) dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange de glace et de sel. On introduit par petites portions une quantité équivalente de cyanate d'argent. Si le refroidissement est assez grand, le mélange se fait sans réaction et présente l'apparence d'une bouillie épaisse, mais dès que le matras est retiré du réfrigérant, la double décomposition commence ; il est alors très-facile de la modérer, en plongeant le matras dans la glace. La réaction s'achève sans qu'il se dégage la moindre trace de gaz ou de vapeur. On obtient ainsi une masse sèche pulvérulente, douée d'une odeur forte et piquante. Chauffée au bain-marie à 90 degrés, cette masse ne fournit aucun produit volatil, mais au-dessus de 100 degrés il se développe un dégagement régulier d'acide carbonique et en même temps il distille un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte et piquante. A la fin, lorsqu'on élève la température,

il passe une assez grande quantité d'une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline formée de longues aiguilles blanches.

En rectifiant le premier liquide et en recueillant à part les parties qui passent au-dessous de 85 degrés, on laisse dans la cornue un peu de corps solide mélangé à des traces d'acide acétique anhydre et on obtient un liquide bouillant entre 80 et 85 degrés, d'une odeur forte et piquante qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'acide cyanique. Il ne répand pas de fumée à l'air. Malgré son point d'ébullition assez constant, ce liquide est un mélange en proportions variables d'acétate de cyanogène et de cyanure de méthyle avec des traces de chlorure d'acétyle échappé à la première réaction. En effet, le produit neutre au papier réactif devient acide après l'addition de l'eau et contient un peu d'acide chlorhydrique et d'acide acétique libre. 2gr,610 de liquide décomposés par l'eau ont donné 0gr,435 de chlorure d'argent correspondant à 4,12 p. 100 de chlore et à 9,11 p. 100 de chlorure d'acétyle. Il est facile d'enlever le chlorure d'acétyle en rectifiant le produit sur du cyanate d'argent, qu'il ne faut cependant employer qu'avec ménagement; autrement la plus grande partie de l'acétate de cyanogène se décomposerait et le produit distillé ne renfermerait plus que du cyanure de méthyle. Après cette rectification, le produit traité par l'eau ne devient plus acide, mais donne une vive effervescence due à un dégagement d'acide carbonique pur et la solution retient de l'acétamide. Pour peu que le flacon dans lequel on verse ce liquide soit humide, on voit ses parois se couvrir de belles aiguilles d'acétamide. Cette décomposition par l'eau prouve l'existence de l'acétate de cyanogène, qui se dédouble comme le montre l'équation



$$C^2H^3O\,AzO + H^2O = C^2H^3O\,H^2Az + CO^2.$$

En rectifiant sur du chlorure de calcium et de la chaux éteinte le produit de l'action de peu d'eau sur le liquide primitif, on obtient un liquide neutre bouillant à environ 77 degrés qui présente la composition et les propriétés de l'acétonitrile ou cyanure de méthyle. La production de ce corps est due au dégagement d'acide carbonique observé lors de la distillation du mélange de cyanate d'argent et de chlorure d'acétyle et s'explique par une décomposition partielle qu'éprouve dans cette circonstance l'acétate

de cyanogène. Cette décomposition se représente par l'équation



$$C^2H^3O\,CAzO = CO^2 + CH^3.CAz.$$

Analyse de l'acétamide formée par l'action de l'eau sur le liquide bouillant entre 80 *et* 85 *degrés.* — Saveur sucrée; cristallise en aiguilles; fond vers 80 degrés; très-soluble dans l'eau et l'alcool; dégage de l'ammoniaque pure par l'ébullition avec une solution concentrée de potasse; la solution retient de l'acétate de potasse.

0gr,420 de matière ont donné : acide carbonique 0,658, eau 0,310.

	Théorie.		I.
C^2	24	40,67	42,72
H^5	5	8,47	8,20
Az	14	23,72	
O	16	27,14	
	59	100,00	

Ces résultats ne sont qu'approchés, la petite quantité de produit dont je disposais n'ayant pas été suffisamment purifiée : mais avec le reste des propriétés ils prouvent sûrement la nature du produit.

Analyse du cyanure de méthyle.

I. 0gr,429 matière, acide carbonique 0,920, eau 0,300.

II. 0gr,365 matière. Platine provenant de la calcination du chloroplatinate d'ammoniaque 0gr,885.

	Théorie.		I.	II.
C^2	24	58,53	58,46	»
H^3	3	7,31	7,76	»
Az	14	34,16	»	34,28
	41	100,00		

Comme le produit de la double décomposition entre le chlorure d'acétyle et le cyanate d'argent est sec avant d'avoir subi l'action de la chaleur, on ne peut guère y admettre l'existence de l'acétate de cyanogène liquide en mélange avec du chlorure d'argent, et l'on est conduit à supposer qu'il se forme d'abord une modification solide de l'acétate de cyanogène, par exemple de l'acide acétocyanurique anhydre. Ce dernier par l'action de la chaleur se transformerait partiellement en acétate de cyanogène liquide, tandis qu'une autre partie se décomposerait en acide carbonique et acétonitrile. Cette manière de voir s'appuie encore sur ce fait qu'à 100 degrés le mélange de chlorure d'acétyle et de

cyanate d'argent ne fournit aucun produit volatil, tandis que l'acétate de cyanogène bout à 80 degrés.

Le produit sec de la réaction du chlorure d'acétyle dégage de l'acide carbonique sous l'influence de l'eau et fournit de l'acétamide. L'alcool absolu, versé dans le mélange de cyanure de méthyle et d'acétate de cyanogène, dégage de l'acide carbonique avec production d'un corps qui paraît être de l'éthylacétamide, car sous l'influence d'une solution de potasse il dégage une ammoniaque composée combustible. On a en effet :



$$C^2H^3O\ CAzO + C^2H^6O = C^2H^3O.C^2H^5HAz + CO^2.$$

Je n'ai pu réussir à séparer par distillation fractionnée le cyanure de méthyle de l'acétate de cyanogène, ces deux corps ayant à peu près le même point d'ébullition. Un nombre assez considérable de dosages faits sur des liquides obtenus dans diverses opérations, se rapporte assez bien à des mélanges d'à peu près parties égales des deux produits, ou d'un équivalent d'acétate et deux de cyanure. On aurait donc :



$$(C^2H^3O)^3\ Cy^3O^3 = C^2H^3O\,CyO + 2[CH^3Cy] + 2CO^2.$$

I. Matière 0,419, ac. carbon. 0,760, eau 0,199.
II. — 0,260 — 0,486 — 0,129.
III. — 0,426, platine du chloroplatinate 0,670.
IV. — 0,5145, ac. carbon. 0,887, eau 0,236.
V. — 0,206 — 0,393 — 0,109.
VI. — 0,385 — 0,707 — 0,1895.
VII. — 0,3345 — 0,610 — 0,163.
VIII. — 0,217, platine du chloroplatinate 0,332.
IX. — 0,3595, ac. carbon. 0,661, eau 0,163.
X. — 0,358, platine du chloroplatinate 0,553.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Carbone...	49,16	49,27	»	47,01	52,03	50,08	49,73	»	50,37	»
Hydrogène	5,30	5,32	»	5,09	5,87	5,46	5,41	»	5,03	»
Azote.....	»	»	22,24	»	»	»	»	21,63	»	21,84
Oxygène..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

La théorie donne pour :

L'acétate de cyanogène.			Le cyanure de méthyle.			Le mélange à parties égales.		
C^3	= 36	42,35	C^2	24	58,53	C^7	= 84	50,29
H^3	= 3	3,53	H^3	8	7,31	H^9	= 9	5,38
Az	= 14	16,47	Az	14	34,16	Az^3	= 42	25,15
O^2	= 32	37,65	O	00	0	O^2	= 32	19,18
	85	100,00		41	100,00		143	100,00

On obtient des résultats assez semblables aux précédents en remplaçant le cyanate d'argent par le sel de plomb correspondant; la réaction est moins vive, et par la distillation il se forme également un mélange d'acétate de cyanogène et de cyanure de méthyle; mais la proportion de ce dernier est beaucoup plus forte; dans quelques opérations même je n'ai obtenu que du cyanure de méthyle. Les autres cyanates se comportent comme les précédents, mais aucun d'eux n'offre les avantages du cyanate d'argent.

En résumé, tous les efforts tentés pour obtenir l'acétate de cyanogène pur ont échoué; néanmoins les faits précédents, et particulièrement l'action de l'eau sur le liquide volatil à 80 degrés, prouvent son existence dans le liquide, en mélange avec un des produits de sa décomposition sèche. On peut lui assigner les propriétés suivantes : liquide volatil bouillant à 80 degrés; odeur forte et piquante; brûlant avec une flamme pourpre. Conservé dans un tube scellé à la lampe, il brunit fortement à la longue, en donnant des produits paracyaniques. L'eau et l'alcool le décomposent immédiatement avec un vif dégagement d'acide carbonique et formation d'acétamide ou d'éthylacétamide. La chaleur le dédouble en acide carbonique et cyanure de méthyle.

Le produit solide qui passe en dernier lieu à la distillation du mélange de chlorure d'acétyle et de cyanate d'argent se purifie facilement par une ou deux distillations, en ne recueillant que ce qui passe à environ 120 degrés. Il est blanc, fusible vers 70 degrés, bouillant entre 120 et 125 degrés, il cristallise par le refroidissement en une masse de longues et belles aiguilles. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, d'une saveur légèrement sucrée; bouilli avec une solution concentrée de potasse, il dégage de l'*ammoniaque pure*, en laissant un résidu d'acétate. Ces propriétés se rapportent assez bien à l'acétamide, mais les nombres fournis par l'analyse conduisent à le faire considérer comme de la diacétamide.

I.	Matière	0,329,	ac. carbon.	0,5615,	eau	0,205.
II.	—	0,268	—	0,471	—	0,167.
III.	—	0,3155,	platine du chloroplatinate 0,306.			
IV.	—	0,4075,	ac. carbon.	0,696,	eau	0,259.
V.	—	0,428	—	0,735	—	0,268.
VI.	—	0,420	—	0,720	—	0,2685
VII.	—	0,4285,	platine du chloroplatinate 0,423.			
VIII.	—	0,489,	ac. carb.	0,815,	eau	0,322.

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

	Théorie.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C^4	48	47,53	46,54	47,93	»	46,58	46,83	46,75	»	45,45
H^7	7	6,93	6,92	6,92	»	7,06	6,95	7,10	»	7,31
Az	14	13,86	»	»	13,71	»	»	13,96	»	»
O^2	32	31,68	»	»						»
	101	100,00								

La génération de la diacétamide s'explique assez difficilement; peut-être prend-elle naissance par une réaction secondaire à laquelle serait liée la formation d'assez notables quantités de paracyanogène que contient le résidu.

Action du chlorure de benzoïle sur le cyanate d'argent. — L'ensemble des phénomènes est à peu de chose près le même que dans la préparation de l'acétate de cyanogène. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre à une basse température sans dégagement de gaz ou de vapeur et avec production de chlorure d'argent; mais sitôt que l'on vient à chauffer le mélange, il s'établit une violente réaction accompagnée d'un dégagement abondant d'acide carbonique. En même temps il distille un liquide réfringent, d'une forte odeur d'amandes amères, bouillant vers 190 degrés, et que l'analyse fait reconnaître comme étant du cyanure de phényle ou benzonitrile.

I. Matière 0,3365, ac. carbonique 1,014, eau 0,160.
II. — 0,332, platine du chloroplatinate 0,300.

		Théorie.	I.	II.
C^7	84	81,55	82,18	»
H^5	5	4,85	5,28	»
Az	14	13,60	»	12,77
	103	100,00		

NOTE IX.

COMBINAISONS DIVERSES D'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

Acétate d'acide arsénieux. — L'acide acétique anhydre n'a pas d'action à froid sur l'acide arsénieux sec; mais, sous l'influence d'une température voisine de son point d'ébullition, il en dissout un poids correspondant à un équivalent d'acide arsénieux pour une demi-molécule d'acide acétique. L'expérience réussit avec les deux variétés d'acide arsé-

nieux. La dissolution se fait sans réaction apparente; on obtient ainsi une masse sirupeuse épaisse qui par le refroidissement se change en un produit solide, vitreux, transparent et incolore, soluble dans l'acide acétique anhydre et pouvant s'en séparer par le refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches. Ce corps se conserve bien dans un flacon bouché, mais il attire promptement l'humidité de l'air; l'eau le transforme immédiatement en un mélange d'acide arsénieux et d'acide acétique hydraté. Vers 220 degrés il se décompose avec dégagement d'acide carbonique mélangé d'une petite quantité d'hydrogène arsénié. Il passe en même temps de l'acide acétique hydraté et il reste dans la cornue de l'arsenic métallique.

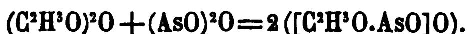
Je n'ai pu constater la présence du cacodyle dans les produits de la décomposition sèche.

La composition de l'acétate arsénieux est représentée par la formule



$$(C^2H^3O.AsO)O;$$

il se forme d'après l'équation



$$(C^2H^3O)^2O + (AsO)^2O = 2([C^2H^3O.AsO]O).$$

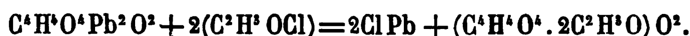
Acétate d'acide borique. — L'acide borique anhydre réduit en poudre fine se comporte vis-à-vis de l'anhydride acétique comme l'acide arsénieux. Il s'y dissout peu à peu à 140 degrés et donne une masse transparente vitreuse que l'eau décompose en acides acétique et borique hydratés. Cette masse est soluble à chaud dans l'acide acétique anhydre et cristallise par le refroidissement en aiguilles groupées en houppes. Sa distillation sèche fournit de l'acide acétique hydraté et un résidu brun, soluble en brun dans l'eau. Celle-ci retient tout l'acide borique du composé.

Combinaison d'acides sulfurique et acétique anhydres. — L'acide acétique anhydre, refroidi convenablement, absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, sans se colorer d'une manière sensible : il se forme une masse gommeuse jaunâtre qui se dissout complétement dans l'eau. La solution saturée par le carbonate de baryte fournit à l'évaporation des cristaux offrant la composition du sulfacétate de baryte.

I.	Matière 0,413,	sulfate de baryte	0,304.
II.	— 0,229	—	0,169.

Correspondant à	I.	II.
Baryte p. 100	48,33	48,45.

Combinaison d'acides tartrique et acétique anhydres. — Lorsqu'on chauffe à 100 degrés un mélange d'acides tartrique et acétique anhydres, le premier se dissout peu à peu en donnant une masse épaisse, transparente, qui commence déjà à se décomposer vers 130° en donnant un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans lequel le volume de CO^2 est un peu supérieur à celui de CO. Le même produit sirupeux peut s'obtenir par l'action du chlorure d'acétyle sur le tartrate de plomb, probablement d'après l'équation



$$C^4H^4O^4Pb^2O^2 + 2(C^2H^3OCl) = 2ClPb + (C^4H^4O^4 . 2C^2H^3O)O^2.$$

C'est aussi dans ces rapports que la combinaison directe peut se faire : sous l'influence de la chaleur les éléments de l'acide oxalique contenus virtuellement dans la molécule d'acide tartrique se séparent en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Combinaison d'acide acétique anhydre et d'acide phosphorique. — L'acide phosphorique anhydre se combine immédiatement et avec élévation de température à l'oxyde d'acétyle. Si l'on a soin de bien refroidir, on obtient une masse jaune et plastique comme de la cire. Si la température s'élève trop, ce qui arrive toujours quand on ajoute de trop grandes quantités d'acide phosphorique à la fois, la masse noircit par suite d'une réaction plus profonde.

NOTE X.

COMBINAISON DES ACIDES SULFURIQUE ET HYPOCHLOREUX ANHYDRES.

L'acide sulfurique anhydre et le gaz hypochloreux se combinent directement à la température ordinaire. Pour réussir facilement à obtenir ce produit aussi exempt que possible d'un excès d'acide sulfurique, il convient de ne pas opérer sur plus de 5 à 6 grammes d'anhydride sulfurique à la fois. La réaction se fait le mieux dans un tube en U d'un centimètre de diamètre relié d'un côté par soudure à l'appareil générateur d'acide hypochloreux et étiré de l'autre en pointe après qu'on y a condensé l'acide sulfurique anhydre bien pur.

Dès que le courant d'acide hypochloreux commence à passer, l'anhydride sulfurique se liquéfie en s'échauffant et prend une teinte rouge très-intense ; lorsque tout est liquéfié, on s'arrange de façon que le gaz hypochloreux soit obligé de barboter à travers le liquide. Vers la fin de l'opération il faut maintenir le tube en U dans un bain-marie à 60 degrés pour éviter la solidification de la masse qui a une grande tendance à cristalliser. On juge que l'opération est terminée lorsqu'il ne sort plus par la pointe de vapeurs blanches, mais de l'acide hypochloreux pur. Par le refroidissement le produit rouge brun foncé et visqueux se prend très-rapidement en une masse de fines aiguilles d'un beau rouge clair, semblables à de l'acide chromique.

Lorsqu'on condense de l'acide hypochloreux sec dans de l'acide sulfureux liquide, il s'établit une réaction assez vive dès que l'on sort le vase du mélange réfrigérant ; du chlore se dégage en abondance et il reste dans le ballon un liquide rouge foncé épais qui ne cristallise pas, mais qui présente des caractères semblables à ceux des cristaux rouges de la première expérience. On obtient facilement une dissolution du composé rouge solide dans l'acide sulfurique monohydraté, en faisant arriver jusqu'à refus du gaz hypochloreux dans de l'acide de Saxe fortement chargé d'acide anhydre ; cette dissolution se prête à toutes les expériences qui n'exigent pas un produit pur.

Le composé solide cristallisé fond à 55 degrés ; l'eau le décompose immédiatement en acides sulfurique et hypochloreux hydratés. L'hydratation se fait avec explosion quand elle est trop rapide. Chauffé brusquement au-dessus de 100 degrés ce corps détone ; chauffé peu à peu, il se décompose lentement en chlore, oxygène et anhydride sulfurique. Les matières organiques, telles que la cellulose, le sucre, etc., le réduisent avec incandescence ; l'iode l'attaque énergiquement, dégage du chlore et se transforme en acide iodique.

J'ai établi la composition de ce produit en déterminant le rapport entre le chlore et l'acide sulfurique ; les nombres trouvés conduisent à la formule $2S^2O^6.Cl^2O$, que nous écrirons $[4(SO^2)''.Cl^2]O^5$ en le dérivant de cinq molécules d'eau dans lesquelles $4H^2$ se trouvent remplacés par $4(SO^2)''$ et les deux autres atomes par Cl^2.

Pour établir la composition de ce produit, j'ai cherché à déterminer le rapport entre l'acide sulfurique et le chlore, en opérant de la manière suivante. Le coude du tube en U

où il a été préparé est détaché du reste du tube et introduit immédiatement dans un flacon à large goulot bouché à l'émeri, contenant un vase rempli d'une solution de potasse pure. On abandonne le tout pendant plusieurs jours, afin que l'hydratation se fasse lentement. Lorsque le produit rouge a disparu, le fond du flacon renferme une solution d'acide sulfurique et le vase de l'hypochlorite avec excès de potasse. On ajoute de l'eau et on mélange le tout. La solution est partagée en deux portions égales : dans l'une on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; dans l'autre le chlore au moyen du nitrate d'argent, après avoir préalablement réduit l'acide hypochloreux par l'acide sulfureux.

Trois analyses faites sur trois produits différents m'ont donné :

$$SO^3 : Cl = 4,86 \quad 4,67 - 4,91.$$

Théorie pour la formule

$$2\,S^2O^6 . Cl^2O = 4,50.$$

Le petit excès d'acide sulfurique qu'on remarque dans ces analyses tient à l'impossibilité d'éviter toute trace d'humidité et la production d'acide sulfurique monohydraté qui n'est plus attaqué par l'acide hypochloreux.

SUR LES

COMPOSÉS ORGANIQUES

DU SILICIUM

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 28 AVRIL 1868

PAR M. C. FRIEDEL

Vice-Président de la Société

MESSIEURS,

Les belles leçons professées devant vous, en 1863, par mon excellent maître et ami M. Wurtz ont montré d'une manière évidente le parti que l'on peut tirer des méthodes et des théories de la chimie organique pour élucider les questions de la chimie minérale. La notion de l'atomicité des éléments, née de celle de l'atomicité des radicaux, et appliquée d'abord uniquement aux composés organiques, s'est étendue bientôt avec plus ou moins de certitude à tous les corps simples, grâce aux remarques de MM. Cannizzaro, Kekulé et Wurtz, grâce aussi à de nombreuses recherches expérimentales. Si les fruits portés par cette théorie n'ont pas été aussi brillants en chimie minérale qu'en chimie organique, ils ont permis au moins de grouper les faits d'une manière satisfaisante pour l'esprit, et

ont substitué à cette simplicité recherchée avec raison à l'origine de la science, et qui consiste dans l'expression la plus réduite du fait isolé, une simplicité d'un ordre plus élevé, résultant du groupement d'analogies nombreuses et de l'application de lois générales.

Des chimistes éminemment distingués parmi ceux que nous avons l'habitude de considérer comme nos maîtres ont reproché à la théorie de l'atomicité d'être fondée sur une hypothèse. Le même reproche pourrait s'appliquer à toute théorie chimique depuis Dalton, si nous laissons de côté celles qui ont précédé. Berzelius n'a pas craint de se servir de la théorie atomique, et d'y ajouter même l'hypothèse électro-chimique; et si l'illustre Suédois est allé parfois trop loin dans la construction de ces formules hypothétiques au premier chef, que lui reprochaient avec raison Laurent et Gerhardt, personne ne contestera pourtant l'influence heureuse et puissante qu'ont eue, sur la marche de la chimie, ses idées et ses travaux. Les chimistes l'ont suivi presque sans exception dans cette voie, d'une manière consciente ou irréfléchie, même ceux qui combattaient sa manière de voir, et aujourd'hui personne ne s'en tient à la stricte représentation du fait de la combinaison dans les idées d'équivalence, tellement l'insuffisance de ce langage pour exprimer l'immense variété des faits actuellement connus s'est fait sentir à tous.

Qu'on nous dise d'ailleurs quel grand pas a jamais été fait dans la science sans l'appui d'une hypothèse? Lorsque Newton a réduit en une loi mathématique les diverses lois connues des mouvements astronomiques, et identifié cette loi avec celle de la chute des corps, il a dû placer à la base de sa théorie l'hypothèse de l'attraction; cette base, malgré bien des efforts, n'a pas encore pu être remplacée. Haüy n'a découvert les lois

de la cristallographie que guidé par l'hypothèse de la molécule intégrante. Tout le monde sait enfin le rôle essentiel que joue l'hypothèse de l'éther dans cette belle théorie de la lumière, qui est peut-être l'exemple de l'effort le plus hardi et le plus heureux de l'esprit humain pour pénétrer les mystères de la création.

Pourquoi la chimie n'aurait-elle pas droit à un pareil secours, et ne pourrait-elle se servir de l'hypothèse atomique légèrement modifiée, pour grouper autour d'une idée commune ces phénomènes de discontinuité qui sont, si l'on peut s'exprimer ainsi, ce qu'il y a de plus spécialement chimique en chimie?

Nous sommes loin de méconnaître l'importance extrême de l'étude des phénomènes physiques qui accompagnent la combinaison, et qui en sont la condition. Bien au contraire : à nos yeux, ils constituent l'un des grands côtés de la question, l'autre se trouvant dans le phénomène des proportions définies. L'étude des conditions physiques nous donne peut-être le pourquoi des réactions; l'hypothèse atomique nous indique le comment, et jusqu'ici nous n'entrevoyons pas même de quelle manière les théories dynamiques pourraient, sans s'aider d'une supposition équivalant à celle de l'existence des atomes, nous rendre compte de ce fait capital que le rapport des poids de deux corps entrant en combinaison est constant.

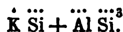
Nous croyons donc légitime de nous appuyer sur la théorie de l'atomicité jusqu'au moment où des faits incontestables en désaccord avec elle viendraient nous obliger à l'abandonner, ou jusqu'à celui où une théorie plus large, comprenant l'ancienne comme cas particulier, nous offrira les mêmes avantages et nous prêtera le même appui qu'elle dans la découverte des faits nouveaux.

C'est dans la pensée d'appliquer à l'un des éléments les plus importants de la chimie minéralogique les vues et les méthodes de la chimie organique, qu'ont été commencés les travaux dont je vais avoir l'honneur de vous exposer rapidement les résultats.

Il n'est pas nécessaire, messieurs, de vous rappeler l'histoire de cette longue controverse relative à la formule de la silice, qui, presque sans faire un pas, a duré depuis Berzelius jusqu'à nos jours. L'autorité du chimiste suédois, affermie de plus en plus par les confirmations éclatantes que recevaient l'une après l'autre les conclusions relatives aux poids atomiques, qu'il avait déduites avec tant de sagacité de l'étude des combinaisons de la plupart des éléments, avait fait pencher la balance du côté de la formule $Si\,O^3$, adoptée par lui pour des raisons que maintenant on pourrait trouver bien insuffisantes[1]. Cette opinion

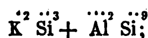
1. Pour montrer combien étaient faibles les raisons qui ont décidé Berzelius à préférer la formule $Si\,O^3$ à toute autre pour la silice, nous citerons ici le passage relatif au silicium de la *Théorie des proportions chimiques* (2ᵉ édition, Paris, 1835, p. 101).

Après avoir dit que la silice renferme 51,9 pour 100 d'oxygène, l'auteur continue : « Maintenant il s'agit de savoir combien d'atomes d'oxigène entrent dans cette quantité. L'acide silicique se combine avec les bases dans des proportions telles qu'il renferme 1, 2, 3 ou 6 fois autant d'oxigène que la base. La proportion la plus ordinaire est celle de 3, et la combinaison la plus commune du règne minéral, qui est le feldspath, est un silicate double potassique et aluminique, composé de telle manière, que si l'on échange le silicium contre du soufre, on obtient de l'alun



Ces circonstances donnent lieu de croire que l'acide silicique contient, comme l'acide sulfurique, 3 atomes d'oxigène.

« Il est cependant impossible de prouver d'une manière directe que telle est la composition de l'acide silicique; mais par une déduction à l'absurde, ou au moins à l'improbable, on peut rendre évident que cet acide doit contenir 3 atomes d'oxigène. Car, en admettant qu'il n'en contienne que 2 atomes sur 1 atome de radical, le feldspath serait composé de la manière suivante :



c'est-à-dire que, dans le dernier terme, 2 atomes de base seraient combinés

avait à peine été ébranlée par l'observation si juste de notre illustre Président d'honneur, qui, ayant trouvé pour la densité de vapeur du chlorure de silicium des nombres s'accordant avec la formule $SiCl^2$ pour deux volumes de vapeur, n'avait pas hésité à rapprocher ce chlorure de ceux de titane et d'étain.

Ni cet argument puissant, ni la constitution des fluosilicates, ni l'argument tiré par Gmelin de l'action de la silice sur le carbonate de soude au rouge, n'avaient été appréciés à leur valeur. C'est seulement après que la considération des densités de vapeurs eut pris entre les mains de Gerhardt une importance nouvelle, et après que les belles recherches de M. Marignac sur l'isomorphisme des fluosilicates avec les fluotitanates eurent montré un lien de parenté de plus entre les trois éléments silicium, titane et étain, que bon nombre de chimistes commencèrent à se rallier à l'opinion de M. Dumas. Toutefois, l'oxygène étant considéré comme diatomique, à l'oxyde SiO^2 de-

avec 9 atomes d'acide, rapport qui est sans exemple. Aucun de ces rapports ne saurait donc être admis dans la combinaison la plus généralement répandue dans l'écorce du globe. Mais si, par ces considérations, nous nous croyons assurés que l'acide silicique contient 3 atomes d'oxigène, nous manquons de données pour déterminer s'il contient 1 ou 2 atomes de radical....

« Le silicium donne avec le fluor un fluoride qui se combine avec d'autres fluorures dans des rapports qui prouveraient que l'acide silicique doit contenir 2 atomes d'oxigène, si cette composition n'était pas la moins vraisemblable de toutes.

« M. Dumas, en déterminant le poids spécifique du gaz chloride silicique, a trouvé que ce gaz contient deux fois son volume de chlore. Il y suppose encore un volume de silicium, en sorte que le gaz serait composé d'un volume de silicium et de deux volumes de chlore condensés en un seul volume. L'acide silicique serait, selon M. Dumas, composé d'un atome de silicium et d'un atome d'oxigène, rapport dont nous avons vu le peu de probabilité. En admettant que dans le gaz chloride silicique un volume de silicium et six volumes de chlore se sont condensés en trois volumes, le poids spécifique de ce gaz s'accorde parfaitement avec l'idée que l'acide silicique contient 3 atomes d'oxigène sur 1 atome de radical. »

Ainsi tout l'argument se résume en une analogie supposée entre le feldspath orthose et l'alun, et en cette raison de simplicité, qui, pour avoir souvent heureusement inspiré Berzelius, n'en a pas moins porté à faux cette fois.

vait correspondre le chlorure $SiCl^4$; c'est ce qu'avait pressenti dès 1833 M. Gaudin, et c'est ce qu'a rappelé bien plus tard M. Odling.

Mais il fallait, pour forcer les convictions, d'autres preuves que celles déduites des considérations physiques de la densité des vapeurs et de l'isomorphisme ; car, quelque précieuses que soient les indications que ces considérations ont fournies, elles n'en subissent pas moins, dans les lois qui les régissent, des exceptions, peu nombreuses il est vrai, suffisantes toutefois pour motiver des doutes et pour permettre de leur refuser une valeur absolue.

Mon but a été, en commençant avec mon ami et collaborateur M. Crafts, et en poursuivant plus tard avec M. Ladenburg, ces recherches sur le silicium, de trouver des preuves purement chimiques de sa tétratomicité assez concluantes et en assez grand nombre pour répondre à toutes les objections. J'espère que ce but a été atteint. Je crois en outre qu'il ressortira de cette étude, d'abord une présomption nouvelle en faveur de la comparaison des corps sous volumes égaux de vapeur, et en général des méthodes employées en chimie organique, puis encore spécialement la démonstration de l'existence d'analogies entre le silicium et le carbone assez inattendues et dépassant de beaucoup ce que permettait de prévoir la nature tétratomique commune à ces deux corps simples.

Pour mettre plus de clarté dans l'exposition qui va vous être faite, messieurs, je rangerai les composés que nous allons passer en revue en trois classes. La première comprendra les dérivés éthérés du chlorure de silicium; dans la deuxième se placeront divers composés renfermant de l'hydrogène uni au silicium directement ou par l'intermédiaire du soufre; la troi-

sième réunira les composés du silicium qu'on peut appeler organiques à un autre titre que les éthers, et qui renferment le silicium lié au carbone et remplissant le même rôle que cet élément joue dans les hydrocarbures.

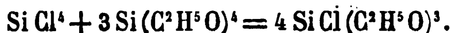
Composés éthérés du silicium.

Silicates du type normal.

Le point de départ de ces études était fourni naturellement par l'éther silicique, ce corps si remarquable obtenu par Ebelmen en faisant agir le chlorure de silicium sur l'alcool. Ce composé avait été formulé par Ebelmen SiO, C^4H^5O ($Si = 7, O = 8, C = 6, H = 1$); d'après sa densité de vapeur, Gerhardt lui avait attribué une formule quadruple. S'il renfermait, comme le supposait Gerhardt, quatre fois le groupe éthyle, il devait être possible d'en dériver un corps bien défini contenant, à la place d'un de ces groupes, un radical ou un atome équivalent, du chlore par exemple. La formule d'une pareille combinaison ne laissait place à aucune ambiguïté, et de la constitution du dérivé on pourrait conclure celle du composé primitif par un raisonnement analogue à celui qui avait servi à M. Williamson à démontrer l'existence de deux fois le radical éthyle dans l'éther.

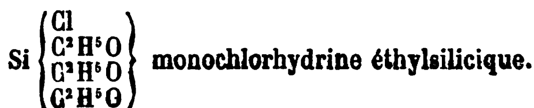
Pour réaliser cette idée, nous avons pris l'éther silicique et nous l'avons chauffé, en vase clos, avec du chlorure de silicium dans la proportion de trois molécules d'éther pour une molécule de chlorure. Les deux corps ont réagi l'un sur l'autre; après plusieurs distillations, nous avons réussi à isoler un composé chloré

$SiCl(C^2H^5O)^3$ (Si = 28, Cl = 35,5, C = 12, H = 1, O = 16), qui a pris naissance suivant l'équation

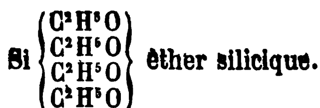


$$SiCl^4 + 3\,Si(C^2H^5O)^4 = 4\,SiCl(C^2H^5O)^3.$$

Ce corps présente avec l'éther silicique une relation analogue à celle qui existe entre la diéthylchlorhydrine de la glycérine et la triéthyline du même corps, ou encore entre l'éther chlorolactique et le lactate diéthylique :



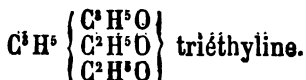
$$Si\left\{\begin{matrix}Cl\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ monochlorhydrine éthylsilicique.



$$Si\left\{\begin{matrix}C^2H^5O\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ éther silicique.



$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ diéthylchlorhydrine glycérique.



$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}C^2H^5O\\ C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ triéthyline.



$$C^3H^4O\left\{\begin{matrix}Cl\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ éther chlorolactique.



$$C^3H^4O\left\{\begin{matrix}C^2H^5O\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}$$ lactate diéthylique.

On voit de prime abord que la formule de l'éther silicique, qui, d'après les pures considérations chimiques, pouvait être aussi bien $Si(C^2H^5O)$, en posant Si = 7, que $Si(C^2H^5O)^2$, en posant Si = 14, que $Si(C^2H^5O)^3$, en faisant Si = 21, ou enfin que $Si(C^2H^5O)^4$, en faisant Si = 28[1], est fixée à ce dernier degré et

1. De fait, toutes ces valeurs différentes ont été employées par les chimistes.

devenue indivisible. En douter serait méconnaître les relations qui existent entre ce corps et la monochlorhydrine. Sa formule ne pourrait pas être réduite; elle pourrait seulement devenir plus compliquée et répondre à un multiple de la valeur admise. Il faudrait bien se résigner à une complication plus grande, si l'ensemble des corps que nous étudions pouvait être mieux groupé à l'aide de cette nouvelle hypothèse. Heureusement il n'en est rien, et vous verrez, messieurs, que le poids atomique Si$=$28, qui assigne à la vapeur du chlorure de silicium le volume normal, permet aussi d'exprimer de la manière la plus simple toute la série des composés siliciques dont nous nous occupons.

Jugez-en par la monochlorhydrine. Si nous voulions employer le poids atomique $\bar{Si}=21$, nous serions obligés de substituer à l'expression $\bar{Si}Cl(C^2H^5O)^3$ $=2$ vol. cette autre $\bar{Si}^4Cl^3(C^2H^5O)^9=12$ vol.

La monochlorhydrine éthylsilicique n'est pas le seul corps qui prenne naissance par l'action du chlorure de silicium sur le silicate d'éthyle : on peut obtenir de la même manière, avec des proportions convenables de chlorure et d'éther silicique, et à la suite de distillations fractionnées répétées un grand nombre de fois, une dichlorhydrine $SiCl^2(C^2H^5O)^2$ et une trichlorhydrine $SiCl^3(C^2H^5O)$. On voit que ces trois corps forment une série régulière d'intermédiaires entre le silicate d'éthyle et le chlorure de silicium, si l'on adopte pour ce dernier la formule $SiCl^4$. Avec la formule $\bar{Si}Cl^3$ au contraire, on aurait trois types différents de constitution renfermant 1, 2 et 4 atomes de silicium, et des corps ayant 3, 6 et 12 volumes de vapeur. C'est ce qu'on voit clairement en se reportant au tableau de la page 102. Les points d'ébullition et les propriétés de

ces trois composés forment d'ailleurs une échelle régulière qui exclut l'idée de sauts brusques dans leur constitution.

C'est ce dont on peut s'assurer ici en jetant les yeux sur le tableau suivant des points d'ébullition et des densités de toute la série, en y comprenant l'éther silicique et le chlorure de silicium :

	Points d'ébullition.	Densités à 0°.
Silicate d'éthyle.	165°5	0,9676
Monochlorhydrine. . . .	157	1,0483
Dichlorhydrine.	137	1,144
Trichlorhydrine	104	1,291
Chlorure de silicium . .	59	1,522

On est conduit à la même conclusion par la facile transformation de l'un dans l'autre; car en chauffant l'une ou l'autre des chlorhydrines avec des quantités convenables de chlorure de silicium, ou d'éther silicique, on parvient à la transformer au moins partiellement dans le terme voulu de la série.

Le silicate de méthyle, que nous avons obtenu par le même procédé qui avait permis à Ebelmen de préparer les silicates d'éthyle et d'amyle, fournit également trois chlorhydrines de formules analogues et donnant lieu aux mêmes considérations.

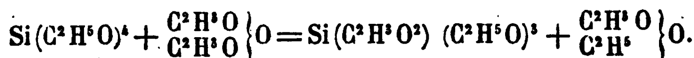
Ces remarques s'appliquent exactement aux composés que l'on peut dériver des chlorhydrines en faisant réagir sur elles des alcools autres que ceux dont elle renferme les radicaux. C'est ainsi qu'en chauffant ensemble la monochlorhydrine éthylsilicique avec l'alcool amylique, on voit se produire un dégagement d'acide chlorhydrique avec formation d'un éther mixte monamyltriéthylique :



$$SiCl(C^2H^5O)^3 + C^5H^{11}OH = Si(C^5H^{11}O)(C^2H^5O)^3 + HCl.$$

A l'aide de ces diverses chlorhydrines éthyliques et des chlorhydrines méthyliques réagissant sur les alcools amylique, méthylique et éthylique, on peut obtenir un grand nombre d'éthers mixtes appartenant tous au même type, celui du silicate d'éthyle normal, et dont les formules, au moins pour ceux qui renferment un radical alcoolique différent des trois autres, ne peuvent pas être réduites, pas plus que celles de la monochlorhydrine et de la trichlorhydrine. Nous avons préparé ainsi les silicates mixtes amyltriéthylique, diéthyldiamylique, triamylmonéthylique, monéthyltriméthylique, diéthyldiméthylique, triéthylmonométhylique et diméthyldiamylique. Comme pour les chlorhydrines, la sériation régulière des points d'ébullition et des autres propriétés classe d'une manière évidente tous ces corps les uns à côté des autres.

Au type de la monochlorhydrine ou du silicate monamyltriéthylique, correspond encore une acétine qui peut être obtenue en chauffant ensemble l'anhydride acétique et l'éther silicique. Il se forme en même temps de l'acétate d'éthyle :



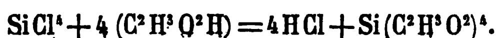
$$Si(C^2H^5O)^4 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = Si(C^2H^3O^2)(C^2H^5O)^3 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Ce composé est, comme on le voit, le silicate d'éthyle normal, dans lequel un des radicaux éthyle a été remplacé par le radical acétyle.

Nous n'insistons pas sur les propriétés de ces composés, qu'on trouvera décrites dans un mémoire publié en commun avec M. Crafts dans les *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. IX, p. 5. Il suffit ici d'avoir signalé leur existence.

Pour terminer l'énumération des composés éthérés

appartenant au type normal, ou orthosilicique, comme l'a appelé M. Odling, nous indiquerons encore la production, par l'action du chlorure de silicium sur l'acide acétique cristallisable, d'un anhydride mixte silico-acétique :

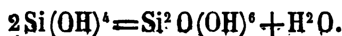


$$SiCl^4 + 4\,(C^2H^3O^2H) = 4\,HCl + Si(C^2H^3O^2)^4.$$

Ce corps correspond au silicate d'éthyle, dans lequel le radical éthyle serait entièrement remplacé par le radical acétyle. Il est cristallisable, volatil et peut être distillé sans décomposition dans le vide. L'eau le décompose en acide silicique et acide acétique.

Polysilicates.

Ebelmen avait remarqué, dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool aqueux, la production de corps renfermant une proportion de silice plus forte que l'éther normal. Il avait même signalé l'existence de deux éthers, le disilicate et le tétrasilicate d'éthyle, qu'il ne nous a pas été possible de retrouver avec des caractères bien définis, quoique nous les ayons cherchés avec beaucoup de soin, M. Crafts et moi, et quoique la théorie rendît leur formation très-probable. Nous avons isolé par contre un autre composé bouillant vers 235 degrés, et dont la composition est telle qu'il correspond à un anhydride de l'acide silicique normal, dérivé de celui-ci par condensation en une seule de 2 molécules d'hydrate silicique avec élimination d'une molécule d'eau :



$$2\,Si(OH)^4 = Si^2O(OH)^6 + H^2O.$$

Cet éther, le *disilicate hexéthylique*, peut encore moins que les chlorhydrines être formulé simplement

avec le poids atomique Si=21. Sa formule deviendrait :



$$Si^8O^3(C^2H^5O)^{18} = 12 \text{ volumes de vapeur,}$$

au lieu de



$$O\left\{\begin{matrix} Si(C^2H^5O)^3 \\ Si(C^2H^5O)^3 \end{matrix}\right.$$

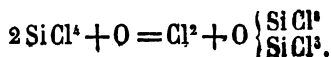
ou



$$Si^2O(C^2H^5O)^6 = 2 \text{ volumes de vapeur.}$$

Un composé méthylique entièrement analogue existe également; sa densité de vapeur, comme celle du précédent, fait correspondre la formule $Si^2O(CH^3O)^6$ à 2 volumes.

Ces deux corps, dont les propriétés se rapprochent d'ailleurs beaucoup de celles des silicates éthylique et méthylique normaux, se rattachent d'une manière intime à un composé que nous venons de découvrir, M. Ladenburg et moi, l'*oxychlorure de silicium*. Ce dernier se produit en petite quantité lorsque du chlorure de silicium passe dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. L'oxygène du feldspath intervient dans sa formation, mais aussi celui de l'air, lorsqu'il peut avoir accès, ce qu'on reconnaît aisément par la mise en liberté d'une certaine quantité de chlore. Un atome d'oxygène réagit sur 2 molécules de chlorure de silicium et élimine 2 atomes de chlore avec formation du corps Si^2OCl^6 :



$$2SiCl^4 + O = Cl^2 + O\left\{\begin{matrix} SiCl^3 \\ SiCl^3. \end{matrix}\right.$$

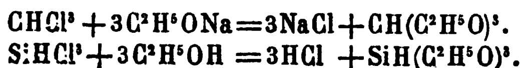
La parenté de l'oxychlorure avec le disilicate hexéthylique ressort déjà de cette formule; elle ressort mieux encore de l'expérience qui montre qu'en faisant réagir l'oxychlorure sur l'alcool absolu, on obtient le disilicate hexéthylique.

Composés hydrogénés du silicium.

Nous arrivons maintenant à une autre série de composés, qui, d'après ce qu'on en savait, semblaient avoir une composition en désaccord avec le nouveau poids atomique du silicium. Nous avons été assez heureux, mon ami M. Ladenburg et moi, pour les faire rentrer dans la loi commune.

Il s'agit d'abord du composé intéressant obtenu par MM. Wöhler et Buff en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le silicium au-dessous de la température rouge. Ce liquide, très-volatil, inflammable en vapeur, avait reçu des auteurs de sa découverte la formule compliquée $Si^2Cl^3 + 2HCl$.

Nous avons reconnu que, purifié avec soin, il présente une composition fort simple, qui le rapproche du chlorure de silicium et en fait une sorte de produit de substitution inverse. C'est du chlorure de silicium, dans lequel un atome de chlore est remplacé par un atome d'hydrogène : $SiHCl^3$. Comparable, d'une part, au chlorure de silicium, il l'est, de l'autre, au chloroforme, $CHCl^3$. Il n'a pas toutes les propriétés de ce dernier corps et il en diffère de la même manière que le chlorure de silicium diffère du tétrachlorure de carbone; néanmoins il s'en rapproche, non-seulement par sa constitution, mais encore par certaines réactions communes à tous deux. De même que le chloroforme traité par l'alcool sodé fournit l'éther formique tribasique de Kay, le corps que nous pouvons appeler *silicichloroforme* donne, avec l'alcool absolu, un composé éthéré d'une constitution analogue :



$$CHCl^3 + 3C^2H^5ONa = 3NaCl + CH(C^2H^5O)^3.$$
$$SiHCl^3 + 3C^2H^5OH = 3HCl + SiH(C^2H^5O)^3.$$

Vous voyez apparaître ici, messieurs, un groupement très-simple encore, mais d'une stabilité assez grande, qui se transporte d'une combinaison à l'autre et peut être considéré comme jouant le rôle d'un radical hydrosilicé. Ainsi que le montrent les formules ci-dessus, ce radical $(SiH)'''$ est triatomique : ce qui résulte d'ailleurs nécessairement de la tétratomicité du silicium et de sa saturation partielle par 1 atome d'hydrogène. Ce radical est contenu non-seulement dans le *silicichloroforme* et dans l'*éther siliciformique tribasique,* mais encore dans d'autres dérivés de ces corps.

L'éther siliciformique tribasique n'est pas remarquable par ce seul fait. Il jouit d'une propriété singulière et non encore expliquée. Chauffé doucement avec un fragment de sodium, il se décompose avec dégagement d'hydrogène silicé et formation de silicate d'éthyle normal :



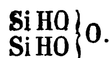
$$4SiH(C^2H^5O)^3 = SiH^4 + 3Si(C^2H^5O)^4.$$

Le sodium ne paraît pas intervenir dans la réaction et se retrouve intact, mélangé avec le silicate d'éthyle. Néanmoins ; nous n'avons pas encore trouvé d'autre corps capable de provoquer la même décomposition ; la mousse de platine, par exemple, est entièrement sans action.

L'hydrogène silicé obtenu dans cette réaction n'est pas mélangé d'hydrogène, comme celui que fournissent les autres procédés de préparation de ce gaz. Il est pur, et, chose remarquable, n'est pas spontanément inflammable à l'air sous la pression ordinaire. Il le devient lorsque la pression diminue, ainsi que cela a lieu dans une éprouvette d'une certaine hauteur renversée sur une cuve à mercure ; il faut même avoir bien soin, lorsqu'on le prépare, pour éviter une explo-

sion, de ne recueillir le gaz sur le mercure qu'après avoir chassé tout l'air de l'appareil. L'hydrogène silicé brûle avec dépôt de silicium brun amorphe. Il est entièrement décomposable par l'étincelle de l'appareil d'induction en hydrogène et silicium brun en flocons laineux. Lorsqu'on laisse échapper des bulles de gaz dans l'air et qu'on en approche un objet chauffé au-dessous du rouge, chaque bulle s'enflamme avec une assez vive détonation. Ce qui prouve la pureté du gaz obtenu, c'est la manière dont il se comporte vis-à-vis de la potasse. Mis en contact avec elle, il quadruple de volume : 2 volumes d'hydrogène silicé SiH^4 renferment, en effet, 4 volumes d'hydrogène, et le silicium, en se dissolvant dans la potasse, dégage 4 autres volumes du même gaz. C'est là un procédé d'analyse très-précis et qui peut s'appliquer avantageusement à plusieurs autres composés siliciques.

Le silicichloroforme fournit encore deux autres composés intéressants. L'un est une poudre blanche, qui se produit lorsqu'il réagit sur l'eau glacée. Ce corps se décompose avec un dégagement lent d'hydrogène, lorsqu'il est en contact avec l'eau tiède. La potasse le dissout rapidement en dégageant également de l'hydrogène. Une fois desséché, il se conserve sans altération. Sa composition, lorsqu'il a été préparé avec du silicichloroforme pur et en ayant soin d'éviter toute altération, répond à la formule $Si^2H^2O^3$. On peut considérer ce corps comme l'anhydride de l'acide siliciformique :


$$\left.\begin{matrix} SiHO \\ SiHO \end{matrix}\right\} O.$$

Il prend naissance par la substitution de $\frac{3}{2}$ O à Cl^3 dans le silicichloroforme. La substitution de l'oxygène diatomique au chlore monatomique entraîne le double-

ment de la molécule. L'analyse de ce corps peut être faite en mesurant la quantité d'hydrogène qu'il dégage au contact de la potasse.

En soumettant le silicichloroforme à l'action du brome, on le transforme, avec dégagement d'acide bromhydrique, en un chlorobromure $SiBrCl^3$:



$$SiHCl^3 + Br^2 = SiBrCl^3 + BrH.$$

L'existence de ce corps, comme celle du silicichloroforme lui-même, suffirait pour assigner au chlorure de silicium la formule $SiCl^4$. Mais je n'insiste pas là-dessus, la démonstration pourrait paraître surabondante.

En traitant le silicium par l'acide iodhydrique, MM. Wöhler et Buff ont obtenu un composé cristallin de couleur amarante, auquel ils attribuaient la formule $Si^2I^3 + 2HI$. J'ai reconnu que le produit obtenu dans ces conditions est un mélange d'iodure de silicium avec une petite quantité d'un composé hydrogéné, analogue au silicichloroforme. En étudiant ces composés dont la séparation est assez difficile, et en cherchant à obtenir l'iodure de silicium pur, pour avoir un terme de comparaison bien défini, j'ai réussi à préparer ce corps par l'action de l'iode sur le silicium chauffé au rouge, dans un courant d'acide carbonique, ou mieux encore, d'oxyde de carbone.

L'iodure de silicium répond, par ses propriétés et par sa composition, au chlorure et au bromure; il est incolore; il cristallise en octaèdres réguliers, il est distillable dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène, très-soluble dans le sulfure de carbone. Il brûle lorsqu'on le chauffe à l'air, en émettant à la fois d'abondantes vapeurs violettes d'iode et des fumées de silice. Cette propriété fait qu'il est très-difficile de l'a-

voir incolore, dans les vases scellés où l'on est obligé de le conserver à cause de sa facile décomposition par l'humidité de l'air; en scellant les vases, on decompose presque toujours une petite quantité d'iodure et l'iode mis à nu colore la masse cristalline.

L'iodure de silicium une fois connu, il a été plus facile d'isoler du produit de la réaction de l'acide iodhydrique sur le silicium l'autre composé formé simultanément avec l'iodure. L'iodure est solide; le corps hydrogéné est liquide. Il ne se produit qu'en assez faible proportion; on l'obtient en quantité plus notable, et par conséquent dans des conditions telles qu'il est plus facile à isoler, en faisant arriver sur le silicium chauffé à une température inférieure au rouge un mélange d'acide iodhydrique avec un grand excès d'hydrogène. Le produit ainsi obtenu renferme une quantité suffisante de matière liquide pour qu'on puisse immédiatement séparer par décantation une partie de celle-ci. Elle renferme encore beaucoup d'iodure de silicium en dissolution; mais par plusieurs distillations fractionnées on réussit à l'en séparer. Le produit se présente alors sous la forme d'un liquide incolore, lorsqu'on lui a enlevé des traces d'iode, à l'aide du mercure métallique, extrêmement réfringent, dont la densité dépasse 3, et dont la composition est exprimée par la formule $Si HI^3$: c'est le *silici-iodoforme*, correspondant au silicichloroforme.

D'après ces faits, il est extrêmement probable que le bromhydrate de bromure de silicium, également décrit par MM. Wöhler et Buff, est un mélange de silicibromoforme et de bromure de silicium.

M. Isidore Pierre avait signalé la formation d'un composé qu'il avait considéré comme étant un chlorosulfure de silicium $SiCl^2S$ ($Si = 21$, $Cl = 35{,}5$,

$S = 16$) et comme pouvant servir à démontrer l'exactitude de la formule $Si\,Cl^4$ attribuée au chlorure de silicium.

Une étude attentive de ce corps, produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de silicium au rouge, a conduit à des résultats assez inattendus. Le silicium, le chlore et le soufre s'y sont trouvés contenus dans le rapport de 1 à 3 et à 1, donnant ainsi, en raison de la diatomicité du soufre, un excès d'une atomicité sur le nombre qui correspond à la saturation du silicium. Ce rapport insolite aurait pu nous porter à croire que le composé sulfuré était analogue au bisulfure d'éthyle; on aurait eu $(Si\,Cl^3)^2S^2$, pouvant être comparé à $(C^2H^5)^2S^2$; toutefois son point d'ébullition, assez peu élevé, s'accordait mal avec cette supposition. Sa formation s'étant d'ailleurs opérée en présence de l'hydrogène, on pouvait supposer qu'il entrait une certaine proportion de cet élément dans sa composition.

C'est ce que l'expérience a vérifié, et l'on a pu isoler l'hydrogène à l'état gazeux en détruisant le chlorosulfure à l'aide du cuivre chauffé au rouge. On peut encore plus facilement mettre en évidence la présence de l'hydrogène en traitant le chlorosulfure par le brome, qui le transforme en chlorobromure $Si\,Br\,Cl^3$, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de bromure de soufre. Un atome d'hydrogène est ainsi enlevé au composé sulfuré en même temps qu'un atome de soufre. La constitution du corps en question est donc exprimée par la formule :



$$Si\,Cl^3\,SH,$$

qui, aussi bien que toutes les précédentes, est en rapport simple avec celle du chlorure de silicium. L'une

des atomicités du soufre est saturée par l'une de celles du silicium et l'autre par l'hydrogène, qui entre ainsi dans le composé sous forme de sulfhydryle, comme l'un des atomes d'hydrogène contenus dans les mercaptans; il en résulte que le corps découvert par M. Isidore Pierre peut être regardé comme une sorte de *mercaptan siliciméthylique trichloré*. Ce nom est justifié par la comparaison de la formule précédente avec celle du sulfhydrate de méthyle CH^3SH.

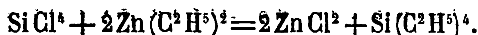
Ici encore l'analogie de constitution entraîne avec elle une analogie des réactions du corps silicique avec celle des mercaptans proprement dits. Le brome, agissant sur le mercaptan ordinaire, fournit, ainsi que nous l'avons constaté, du bromure d'éthyle, du bromure de soufre et de l'acide bromhydrique, et ces produits correspondent exactement à ceux que donne le *silicimercaptan trichloré*, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Composés organo-siliciques.

Nous passons enfin à la troisième série de composés, à ceux qui peuvent être appelés composés organiques du silicium par excellence. En effet, si dans quelques-uns des corps que nous venons d'énumérer, il existe un groupement hydrosilicé formant radical, ce groupement est réduit à sa plus grande simplicité et ne renferme qu'un atome de silicium. Les corps dont il va être question ne contiennent encore qu'un atome de silicium; mais ce dernier est intimement lié au carbone, et constitue, avec le groupe ou avec les groupes hydrocarbonés, de véritables radicaux organiques en tout comparables à ceux dont nous avons

l'habitude de concevoir l'existence dans les alcools, les acides, les éthers, etc., pour simplifier leurs formules et pour mieux faire ressortir leurs relations réciproques.

Le premier corps de cette série est le *silicium-éthyle*, qui a été obtenu, par M. Crafts et par moi, en faisant réagir en vase clos et vers 180 degrés le chlorure de silicium sur le zinc-éthyle :

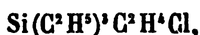


$$SiCl^4 + 2Zn(C^2H^5)^2 = 2ZnCl^2 + Si(C^2H^5)^4.$$

C'est un corps ressemblant beaucoup plus à certains hydrocarbures qu'à la plupart des composés organo-métalloïdiques. Il est plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide; il a une odeur faible ressemblant à celle de certains pétroles. Il ne s'enflamme pas à l'air, et brûle lorsqu'on l'allume avec une flamme éclairante et en répandant des fumées blanches. Il présente une stabilité telle qu'on peut le chauffer avec la potasse et le traiter par l'acide sulfurique concentré sans l'altérer. Il faut, pour transformer en silice le silicium qu'il renferme, le traiter à une température élevée par l'acide azotique concentré.

Le silicium-éthyle, soumis à l'action du chlore ou du brome, ne se comporte pas comme le fait dans des circonstances analogues le *stanntétréthyle* (biéthyde stannique de M. Frankland). Ce dernier corps, lorsqu'on le traite par l'iode ou par l'acide chlorhydrique, perd une fois le groupe éthyle, qui est remplacé par de l'iode ou du chlore pour former l'iodure ou le chlorure de stanntriéthyle, avec production d'iodure ou d'hydrure d'éthyle. Le silicium-éthyle perd de l'hydrogène seulement, exactement comme le fait un hydrocarbure saturé. Il se forme un produit (ou plutôt des produits) de substitution, dans le sens ordinaire du

mot, et l'on obtient ainsi, entre autres, un chlorure



$$Si(C^2H^5)^3C^2H^4Cl,$$

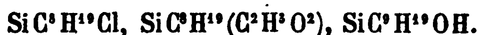
ou



$$Si\,C^8H^{19}Cl,$$

qui peut être considéré comme le chlorure d'un radical SiC^8H^{19}, pouvant être comparé au nonyle C^9H^{19}, dans lequel un atome de carbone serait remplacé par un atome de silicium.

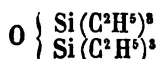
Ce qui justifie cette manière de présenter les faits, c'est qu'en traitant par l'acétate de potasse, en solution alcoolique, le *chlorure de silico-nonyle,* on le transforme en un acétate renfermant le même groupe silicononyle, et qu'enfin, en saponifiant cet éther par la potasse, on obtient un alcool qui en dérive, exactement comme, par exemple, on peut dériver du chlorure d'amyle l'alcool amylique en suivant cette voie détournée, mais féconde, qui a fourni à M. Wurtz les glycols :



$$SiC^8H^{19}Cl,\ SiC^8H^{19}(C^2H^3O^2),\ SiC^8H^{19}OH.$$

Le silicium-éthyle monochloré, donnant un alcool monatomique, le silicium-éthyle bichloré pourrait, semble-t-il, fournir un alcool diatomique. Il n'en est rien. Lorsqu'on soumet le silicium-éthyle bichloré à l'action de la potasse, ou même à celle de l'acétate de potasse, la molécule est attaquée d'une manière plus profonde. Un groupe éthylique se détache avec tout le chlore contenu dans le produit, montrant ainsi que, dans le silicium-éthyle bichloré, les 2 atomes de chlore sont allés se placer dans le même groupe éthylique, et non pas dans deux groupes différents, comme la raison de symétrie aurait pu le faire supposer. M. Lieben a signalé un fait analogue dans le dérivé bichloré de l'éther ordinaire.

Dans la réaction qui nous occupe, le groupe éthyle qui disparaît est remplacé par la moitié d'un atome d'oxygène, et il se forme un nouveau composé :



$$O \left\{ \begin{array}{l} Si\,(C^2H^5)^3 \\ Si\,(C^2H^5)^3 \end{array} \right.$$

qui est une sorte d'éther ou d'oxyde du radical *silicium-triéthyle.*

Ce corps a des relations étroites avec l'oxychlorure de silicium, dont nous avons parlé précédemment, et peut s'en dériver par l'action du zinc-éthyle :



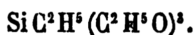
$$O \left\{ \begin{array}{l} Si\,Cl^3 \\ Si\,Cl^3 \end{array} \right. + 3\,Zn\,(C^2H^5)^2 \left\{ \begin{array}{l} Si\,(C^2H^5)^3 \\ Si\,(C^2H^5)^3 \end{array} \right. = O + 3\,Zn\,Cl^2.$$

Il prend également naissance dans la préparation même du silicium-éthyle, par l'action sans doute des petites quantités d'oxyde de zinc ou plutôt d'oxyde de zinc-éthyle qui se forment pendant le transvasement du zinc-éthyle. Pour le séparer du silicium-éthyle, il faut agiter le produit brut à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, qui est sans action sur le silicium-éthyle, et qui dissout l'oxyde de silicium-triéthyle, pouvant ensuite être mis en liberté par une addition d'eau.

Si le silicium-éthyle constitue une sorte d'*hydrure de silicononyle*, le silicium-méthyle est au même titre un hydrure de *silico-amyle,* et le *silicium diméthyldiéthyle,* que nous avons également obtenu, un *hydrure de silicoheptyle.* Toutefois l'étude de ces deux derniers corps, bien plus difficiles à préparer, n'a pas été poussée, à beaucoup près, aussi loin que celle du silicium-éthyle.

Nous n'avons pas encore terminé l'énumération des composés de cet ordre. En remplaçant, dans l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de silicium, ce dernier

par des dérivés siliciques moins chlorés, on peut obtenir des corps renfermant un nombre moindre d'atomes de carbone. C'est ce qui a lieu lorsqu'on traite, par exemple, la monochlorhydrine éthylsilicique par le zinc-éthyle. Nous avons reconnu, M. Ladenburg et moi, que dans ce cas on peut obtenir une réaction entre les deux corps, sans les chauffer à une température élevée, à l'aide d'un artifice qui pourra rendre des services analogues dans bien des circonstances. Il suffit d'ajouter au mélange quelques fragments de sodium. La réaction commence dès qu'on applique une douce chaleur, et peut devenir très-vive si on ne la modère. Il se dépose du zinc métallique; il se forme du chlorure de sodium; il se dégage des gaz, chlorés d'abord, puis simplement hydrocarbonés, et l'on obtient finalement, après distillation, un produit éthéré renfermant :



$$SiC^2H^5(C^2H^5O)^3.$$

C'est la monochlorhydrine $SiCl(C^2H^5O)^3$, dans laquelle le chlore est remplacé par le groupe éthyle. C'est aussi un éther silicopropionique tribasique correspondant à l'éther siliciformique tribasique $SiH(C^2H^5O)^3$. On voit que ce corps est une sorte d'intermédiaire entre le silicium-éthyle et l'éther silicique. Aussi participe-t-il de la nature de l'un et de l'autre, stable et non entièrement décomposable, sauf par l'acide azotique concentré, comme le premier, mais, comme le second, saponifiable par la potasse.

Lorsqu'on chauffe le corps éthéré avec de la potasse très-concentrée, additionnée de quelques fragments de potasse solide, on voit se produire une vive réaction et se former deux couches, solubles toutes deux dans l'eau. Lorsqu'on neutralise par l'acide chlorhydrique, on détermine la formation d'un précipité floconneux

ressemblant à la silice, mais renfermant, outre le silicium, du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

D'après l'analyse qui en a été faite, ce corps est un mélange d'une petite quantité de silice avec un acide ayant pour composition :



$$SiC^2H^5O^2H$$ [1].

Dans la saponification de l'éther $SiC^2H^5(C^2H^5O)^3$ il se passe quelque chose d'analogue à ce qui arrive dans celle de l'éther formique tribasique $CH(C^2H^5O)^3$. Dans ce dernier cas, on obtient de l'acide formique; dans le premier, un acide *silicopropionique*. Ce corps se comporte comme un acide faible analogue à la silice. Sa solution, faiblement alcaline, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc ou jaunâtre, qui renferme, avec de l'argent, les éléments d'un acide silicocarboné, et qui est soluble dans l'ammoniaque.

On remarquera dans l'éther, comme dans l'acide, l'existence d'un radical triatomique $(SiC^2H^5)'''$, qui peut être considéré comme un homologue du radical $(SiH)'''$ contenu dans le silicichloroforme, dans l'éther siliciformique tribasique, et dans l'anhydride siliciformique. Ce radical a toute la stabilité qui caractérise les radicaux hydrocarbonés et renferme néanmoins un atome de silicium, qui joue le même rôle qu'un atome de carbone. On peut l'appeler *silico-allyle*, pour rappeler son analogie avec l'allyle C^3H^5, comme lui triatomique, sans d'ailleurs aucunement comparer ces deux radicaux au point de vue de leur constitution. Le composé que nous avons appelé plus haut éther silicopropionique tribasique, peut donc aussi être considéré comme une triéthyline silico-allylique.

1. Nous sommes parvenus depuis à préparer cet hydrate à l'état de pureté par un procédé différent, mais en partant toujours de l'éther silicopropionique tribasique.

J'espère, messieurs, que l'énumération qui vient d'être faite aura suffi pour porter la conviction dans vos esprits au sujet du poids atomique du silicium. J'espère aussi que vous aurez été frappés du grand nombre de rapprochements que les faits ont établis entre le silicium et le carbone, puisqu'il a été possible d'obtenir des séries de composés dans lesquels une partie du carbone a été remplacée par du silicium et qui néanmoins ne diffèrent pour rien d'essentiel des composés ne renfermant que du carbone; puisque, d'autre part, tous les composés siliciques préparés, ou presque tous au moins, avaient à l'avance leurs analogues dans les composés du carbone, si bien que la nomenclature employée pour les derniers a pu servir à désigner les combinaisons nouvelles d'une manière sinon toujours élégante, au moins suffisamment commode et caractéristique. Ces rapprochements nombreux ne doivent pourtant pas faire oublier les différences très-sensibles qui existent d'autre part dans l'allure des deux corps : si le carbone se présente surtout comme tétratomique, il fonctionne néanmoins comme diatomique dans bon nombre de combinaisons. Le silicium, au contraire, n'a donné jusqu'ici que des composés dans lesquels il est tétratomique. On peut même, en raison de ce fait, le citer comme le type des éléments tétratomiques. D'un autre côté le carbone possède une tendance remarquable à former des combinaisons complexes par l'union directe des atomes de carbone les uns avec les autres. Beaucoup plus rarement les atomes de carbone sont unis par l'intermédiaire de l'oxygène, comme dans les éthers et dans les anhydrides des acides monobasiques. Le silicium, au contraire, fournit par la condensation de ses combinaisons oxygénées les corps appartenant à

ce type remarquable des disilicates et tous les polysilicates organiques et minéraux, dans lesquels l'oxygène sert de lien entre les diverses molécules condensées. Mais il n'a pas encore fourni de composé dans lequel on puisse admettre l'existence de deux atomes de silicium se saturant réciproquement en partie. Trouver un tel corps est le grand pas qui reste à faire dans l'étude des combinaisons organiques du silicium, et divers indices que nous avons déjà recueillis permettent d'espérer que ce résultat sera atteint [1].

1. Depuis que ces lignes ont été écrites, le problème a été en effet résolu : par l'action de l'argent réduit en poudre fine sur l'iodure de silicium, à une température voisine de l'ébullition de ce composé, j'ai réussi à enlever à l'iodure un atome d'iode. Les deux résidus $Si\,I^3$ ainsi formés se sont soudés et ont constitué un iodure nouveau $Si^2\,I^6$ qui renferme 2 atomes de silicium liés ensemble par une atomicité, comme les 2 atomes de carbone du chlorure d'éthyle perchloré. Ce composé, nous l'avons transformé, M. Ladenburg et moi, par l'action du zinc-éthyle, en un liquide analogue au silicium-éthyle, et qui renferme six groupes hydrocarbonés liés entre eux par l'intermédiaire de deux atomes de silicium.
L'analogie est donc complète entre le silicium et le carbone.

Éther silicique normal. . . . .
Monochlorhydrine éthylsilicique. . . . .
Dichlorhydrine. . . . .
Tichlorhydrine. . . . .
Chlorure de silicium. . . . .
Bromure de silicium. . . . .
Iodure de silicium. . . . .

Éther mixte monamyléthylsilicique. . . . .
Éther diéthyle-diamylsilicique. . . . .
Silico-acétine éthylique . . . .
Anhydride mixte acétosilicique. . . . .
Etc.

Disilicate hexéthylique. . . . .
Disilicate hexaméthylique. . . . .
Oxychlorure de silicium . . . .

Silicichloroforme. . . . .
Silici-iodoforme. . . . .
Chlorobromure de silicium. . . . .
Éther siliciformique tribasique. . . . .
Hydrogène silicé. . . . .
Anhydride siliciformique. . . . .

Silicimercaptan trichloré. . . . .

Silicium-éthyle. . . . .
Silicium-méthyle. . . . .
Silicium-éthyle monochloré. . . . .
Acétate de silicononyle. . . . .
Hydrate de silicononyle. . . . .
Oxyde de silicium-triéthyle. . . . .
Triéthyline silico-allylique. . . . .
Acide silicopropionique. . . . .

C=12, O=1, H=16, S=32, Cl=35,5, Br=80

Si=28	H=1 vol.	Si=21	H=2 vol.
$Si(C^2H^5O)^4$	2 v. de vap.	$Si(C^2H^5O)^3$	3 v. de vap.
$SiCl(C^2H^5O)^3$	id.	$Si^4Cl^3(C^2H^5O)^9$	12 v. de vap.
$SiCl^2(C^2H^5O)^2$	id.	$Si^2Cl^3(C^2H^5O)^3$	6 v. de vap.
$SiCl^3(C^2H^5O)$	id.	$Si^4Cl^9(C^2H^5O)^3$	12 v. de vap.
$SiCl^4$	id.	$SiCl^3$	3 v. de vap.
$SiBr^4$	id.	$SiBr^3$	id.
SiI^4	id.	SiI^3	id.
$Si(C^5H^{11}O)(C^2H^5O^3)$	2 v. de vap.	$Si^4(C^5H^{11}O)^3(C^2H^4O)^9$	12 v. de vap.
$Si(C^2H^5O)^2(C^5H^{11}O)^2$	id.	$Si^2(C^2H^5O)^3(C^4H^{11}O)^3$	6 v. de vap.
$Si(C^2H^3O^2)(C^2H^5O)^3$	id.	$Si^4(C^2H^3O^2)^3(C^2H^5O)^9$	12 v. de vap.
$Si(C^2H^3O^2)^4$	—	$Si(C^2H^3O^2)^3$	—
$Si^2O(C^2H^5O)^6$	2 v. de vap.	$Si^8O^3(C^2H^5O)^{18}$	12 v. de vap.
$Si^2O(CH^3O)^6$	id.	$Si^8O^3(CH^3O)^{18}$	id.
Si^2OCl^6	id.	$Si^8O^3Cl^{18}$	id.
$SiHCl^3$	2 v. de vap.	$Si^4H^3Cl^9$	12 v. de vap.
$SiHI^3$	—	$Si^4H^3I^9$	id.
$SiBrCl^3$	2 v. de vap.	$Si^4Br^3Cl^9$	id.
$SiH(C^2H^5O)^3$	id.	$Si^4H^3(C^2H^5O)^9$	id.
SiH^4	id.	SiH^3	3 v. de vap.
$Si^2H^2O^3$	—	$Si^8H^6O^9$	—
$SiCl^3SH$	2 v. de vap.	$Si^4Cl^6S^3H^3$	12 v. de vap.
$Si(C^2H^5)^4$	2 v. de vap.	$Si(C^2H^5)^3$	3 v. de vap.
$Si(CH^3)^4$	id.	$Si(CH^3)^3$	id.
$SiC^8H^{19}Cl$	—	$Si^4C^{24}H^{57}Cl^3$	—
$SiC^8H^{19}(C^2H^3O^2)$	—	$Si^4C^{24}H^{57}(C^2H^3O^2)^3$	—
$SiC^8H^{19}OH$	—	$Si^4C^{24}H^{57}(OH)^3$	—
$Si^2O(C^2H^5)^6$	2 v. de vap.	$Si^8O^3(C^2H^5)^{18}$	—
$SiC^2H^5(C^2H^5O)^3$	id.	$Si^4C^2H^5)^3(C^2H^5O)^9$	12 v. de vap.
$SiC^2H^5O^2H$	—	$Si^4(C^2H^5)^3O^6H^3$	id.

SUR LES PHÉNOMÈNES
ÉLECTRO-CAPILLAIRES

DÉCOUVERTS PAR

M. BECQUEREL

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LE 12 MAI 1868

PAR F. P. LE ROUX

Messieurs,

Je m'estimerai heureux si je puis dans cette leçon vous faire concevoir une juste idée de l'immense portée des découvertes dont M. Becquerel vient d'enrichir l'électrochimie. C'est un pas de géant fait vers l'explication d'un très-grand nombre de phénomènes naturels, jusqu'ici mystérieux, qui se passent non-seulement dans le règne inorganique, mais encore dans les êtres organisés. Vous n'en douterez pas, lorsque tout à l'heure je pourrai mettre sous vos yeux l'or, l'argent, le cuivre et un grand nombre d'autres métaux s'étendant en ramifications cristallines dans des espaces capillaires comparables aux fissures des roches dans lesquelles la nature nous les présente.

Nous ne suivrons pas aujourd'hui l'illustre physicien dans l'étude des phénomènes de la dialyse, de l'endosmose et de l'exosmose, nous ne chercherons pas à pénétrer avec lui le mystère de la circulation des fluides de diverse nature au travers des tissus organisés; c'est par des faits irrécusables, accomplis dans des conditions parfaitement définies, qu'il faut tout d'abord porter la conviction dans les esprits; les réactions accomplies entre des corps de la chimie minérale ont précisément ce caractère, et j'espère vous démontrer aujourd'hui avec M. Becquerel qu'à côté de la chimie jusqu'ici étudiée, celle où les corps réagissants se trouvent mis en présence sous forme de masses en quelque sorte indéfinies, il faut faire place à une chimie nouvelle caractérisée par cette circonstance que les corps ne viennent plus en conflit que dans des canaux étroits, infiniment grands encore relativement à la grandeur probable des molécules de la matière, mais comparables à la sphère d'action des forces moléculaires.

C'est qu'en effet les actions que nous sommes habitués d'appeler chimiques ne résultent pas seulement de la nature des corps, mais encore de leur arrangement moléculaire et de l'intervention de forces de nature exclusivement physique, dont chaque jour nous apprend à mieux discerner l'influence, en attendant qu'il nous soit donné de comprendre tous les phénomènes dans une seule et même synthèse, fondée sur les seuls principes de la mécanique.

Il faut donc bien comprendre dès maintenant que si les réactions qui se passent dans les espaces capillaires diffèrent de celles que nous avons l'habitude de considérer entre des masses indéfinies, c'est par l'intervention de forces nouvelles, ou tout au moins par

des modifications apportées dans le mode d'action de celles déjà reconnues.

1. — Pour vous faire saisir tout d'abord l'importance des modifications qui se trouvent apportées aux réactions de la chimie ordinaire dans les circonstances qui vont être ci-après étudiées, je commencerai par mettre sous vos yeux une expérience fondamentale. Voici deux dissolutions, l'une concentrée de nitrate de cuivre, l'autre de monosulfure de sodium marquant 12 à 15° à l'aréomètre. Si l'on mélange ces deux dissolutions dans un verre à expérience, vous voyez apparaître le précipité connu de sulfure de cuivre. Mais voici les deux mêmes dissolutions : l'une est contenue dans un tube de verre fêlé, l'autre dans une éprouvette où ce tube est plongé de façon que le niveau soit le même dans les deux vases; les deux dissolutions ne peuvent donc communiquer entre elles que par la fêlure; l'expérience a été mise en train depuis quelques heures seulement, et vous voyez que la fêlure s'est remplie de cuivre métallique du côté du nitrate de cuivre; le dépôt métallique s'est même étendu sur la surface du verre, où elle forme une couche cris-

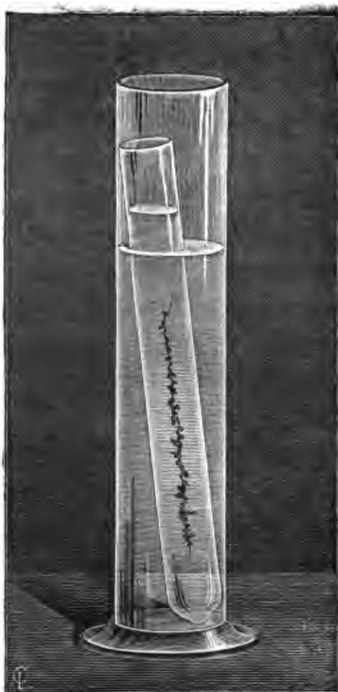


Fig. 1.

tallisée. Mais l'action ne s'arrêtera pas là : non-seulement la fêlure s'emplira de cuivre métallique, mais encore elle va être distendue par le métal déposé jusqu'à ce que le tube achève d'éclater s'il n'est pas maintenu par des liens suffisamment résistants. Dans tout cela, aucune trace apparente de sulfure de cuivre : à peine le cuivre déposé se trouvera-t-il, vers la fin de l'opération, légèrement noirci du côté de la solution de monosulfure; mais ce n'est qu'une action secondaire, identique à celle qui se produirait sur un morceau de cuivre que nous plongerions dans cette même dissolution de monosulfure.

Tels sont, messieurs, les phénomènes que nous allons étudier dans leur production, leur explication et leurs conséquences. Je chercherai à vous exposer aussi complétement et aussi fidèlement que possible les découvertes si capitales de M. Becquerel, mais cet exposé ne saurait tenir lieu de la lecture des mémoires de l'auteur : eux seuls peuvent donner une idée juste de l'étendue de ses recherches et de leur portée considérable[1]. D'ailleurs, je dois prendre la responsabilité de la discussion théorique des phénomènes, laquelle pourra souvent différer, au moins dans la forme, de celle de l'auteur de leur découverte.

2. — Dès 1833, M. Becquerel avait été amené à reconnaître à la couche infiniment mince d'un liquide baignant un corps non conducteur des propriétés particulières ayant pour effet de déterminer une certaine distribution des produits des réactions qui s'opèrent

1. Voir dans le tome XXXVI des *Mémoires de l'Académie des sciences* les huit mémoires de M. Becquerel *Sur les effets chimiques produits dans les espaces capillaires*, et *Sur les phénomènes électro-capillaires comprenant les réductions métalliques, l'endosmose, l'exosmose, la dialyse, la formation des oxydes, des silicates, aluminates cristallisés et hydratés et les effets de diffusion entre les liquides qui ne se mélangent pas.*

entre des substances réagissantes. L'observation première mérite d'être rapportée. Il s'agissait de la production du sulfure de plomb cristallisé. On avait pris un tube fermé par un bout dans la partie inférieure duquel se trouvait du sulfure de mercure sur une hauteur de deux ou trois centimètres : au-dessus se trouvait une dissolution de chlorure de magnésium, une lame de plomb traversait cette dissolution et s'enfonçait dans le sulfure de mercure; ledit tube était fermé hermétiquement. Au bout de six semaines environ il s'était formé *sur la paroi du tube*, au-dessus du sulfure de mercure, une couche très-mince d'un dépôt brillant, d'un gris métallique, de laquelle se détachaient des cristaux de sulfure de plomb. Voici comment M. Becquerel expliquait ce résultat et d'autres du même genre[1]. « Lorsque le plomb est en contact avec un chlorure alcalin ou terreux, tel que le chlorure de magnésium, il se forme un double chlorure.... Le plomb attire le mercure du sulfure, tandis que le soufre, qui est l'élément électro-négatif, se porte sur le double chlorure, par l'intermédiaire *de la couche infiniment mince de liquide qui adhère au verre, laquelle jouit de propriétés particulières*. Cette influence des parois intérieures du tube est probablement analogue à celle que j'ai déjà signalée, dans l'expérience où l'oxyde de cobalt est réduit dans un tube de verre de petit diamètre, par l'intermédiaire du chlorure de chrome et de l'eau; *la petite couche de liquide adhérente au verre favorise la circulation du fluide électrique.* »

3. — Ne voyons-nous pas l'un des plus frappants exemples de cette influence des parois dans l'opération devenue aujourd'hui presque populaire de l'argenture

1. *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LIII, p. 105.

du verre? Dès 1843 M. Becquerel avait vu ce même dépôt d'argent s'opérer sur la surface du verre pendant la décomposition du carbonate d'argent par l'intermédiaire d'une lame de plomb et de l'eau : « Le carbonate d'argent, dit M. Becquerel[1], ne tarde pas à être décomposé, la portion d'argent adhérente au verre forme, en divers endroits, une surface continue et brillante, comme si le verre était argenté, preuve de l'influence des surfaces sur l'action électrochimique. »

4. — C'est le hasard qui se chargea de réaliser tout d'abord les circonstances de l'expérience que nous avons mise sous vos yeux en commençant, et on conçoit d'après ce que nous venons de rappeler que le résultat ne dut point trouver M. Becquerel inattentif ni impuissant à en trouver l'explication.

Un tube de verre fêlé accidentellement et contenant une dissolution de sulfate de cuivre était resté plongé dans un vase rempli d'une dissolution de monosulfure de sodium : ces deux débris rebutés d'expériences ignorées devaient en continuer une que nous ne craindrons pas de dire à jamais mémorable dans l'histoire de l'électrochimie. « La dissolution de monosulfure de sodium en entrant lentement par la fissure, dit M. Becquerel, s'est répandue sur la paroi intérieure du tube, a réagi sur le sulfate en produisant une couche excessivement mince de sulfure de cuivre adhérente au verre, couche ayant un aspect métallique cuivré et présentant les couleurs des lames minces de Newton. » C'est en cherchant à reproduire les conditions de cette formation de sulfures métalliques que M. Becquerel eut l'occasion d'observer le dépôt de cuivre métallique

1. *Éléments d'électrochimie*, Paris, Didot, 1843, p. 228.

dans la fêlure d'un tube contenant du nitrate de cuivre et plongé dans une dissolution de monosulfure de sodium[1].

5. — Avant d'aborder l'explication théorique de ces phénomènes, nous allons exposer avec quelques détails les conditions pratiques de leur réalisation et leur application à la réduction d'un très-grand nombre de métaux, la plupart sous la forme cristalline.

En ce qui concerne le cuivre et l'emploi des tubes fêlés, les effets sont les mêmes avec des dissolutions de nitrate de cuivre et de monosulfure de sodium plus ou moins étendues, mais ils sont d'autant plus rapides que les dissolutions sont plus concentrées.

Le sulfate, le chlorure et l'acétate de cuivre se comportent comme le nitrate, mais la réduction est beaucoup plus lente à se produire : il faut souvent plusieurs heures pour voir apparaître le dépôt métallique, tandis qu'avec le nitrate on observe souvent des dendrites de cuivre au bout de cinq minutes.

La grandeur de la fissure du tube a une influence prépondérante sur les effets observés et sur leur plus ou moins de rapidité à se produire; on peut dire qu'en général à des dissolutions de nature et de concentration données correspond une largeur de fêlure plus particulièrement convenable. Quand la fissure est trop étroite, les dissolutions ne peuvent parvenir au contact; quand elle est trop large, il s'établit de véritables courants entre les deux liquides qui s'écoulent l'un dans l'autre, et on observe alors les effets résultant

1. Il est même probable que dans l'observation précédente c'était le cuivre métallique qui s'était d'abord formé et qui ensuite s'était sulfuré.

du mélange des dissolutions tel qu'il s'effectue dans un verre à réactifs : ainsi, avec les sels de cuivre et le monosulfure de sodium on obtient du sulfure de cuivre sous forme pulvérulente, stalactiforme ou en dépôts superficiels, suivant que les dissolutions se répandent l'une dans l'autre avec plus ou moins de lenteur. Cet épanchement se fait ordinairement dans un sens déterminé; généralement la dissolution métallique filtre dans celle du monosulfure.

Pour préparer les tubes fêlés, on trace légèrement sur leur surface avec un diamant une ligne longitudinale, et on applique en un point de cette ligne une gouttelette de verre fondu; on a soin de la retirer dès que la fente est déterminée, sans quoi celle-ci pourrait se trop élargir par suite de la dilatation du verre; on prolonge ensuite cette fente sur la longueur désirée en promenant en avant d'elle, dans la direction convenable, l'extrémité chauffée au rouge d'un petit tube de verre.

Pour des expériences qui doivent être prolongées, il est convenable de cercler les tubes de verre ainsi fêlés avec des fils de lin ou de chanvre cirés ou même avec des fils métalliques; il arrive en effet que le dépôt métallique remplissant la fente finit par exercer sur ses parois une pression assez forte pour faire éclater le tube.

6. — Quand les fentes sont trop larges, si on opère avec le monosulfure de sodium et une dissolution de nitrate de cuivre ou d'argent, il y a formation de sulfure du métal. Pour une largeur moindre, en même temps que le sulfure on voit apparaître le métal réduit; pour une largeur moindre encore, la proportion de sulfure devient inappréciable et on n'aperçoit plus que les effets de réduction, lesquels marchent alors rapide-

ment. Si la fente est encore plus étroite, on n'aperçoit toujours que la réduction du métal, mais elle s'opère moins rapidement. Enfin, on peut rencontrer des fentes assez étroites pour qu'il n'y ait plus aucun vestige apparent de l'action des deux dissolutions l'une sur l'autre ; cependant en plongeant dans chaque dissolution un fil de platine et fermant le circuit par un galvanomètre, on peut observer un courant, ce qui prouve que la communication électrique n'est cependant pas abolie.

Pour mesurer la largeur des espaces capillaires de toute sorte dans lesquels se passent les phénomènes que nous étudions en ce moment, M. Edm. Becquerel a imaginé un procédé à la fois très-simple et très-sûr, fondé sur les lois qui lient l'intensité des courants aux dimensions des conducteurs qu'ils traversent[1]. Ce procédé consiste essentiellement à faire traverser la fente remplie d'un certain liquide par un courant électrique, et à chercher ensuite quelle est la longueur d'une colonne capillaire du même liquide, de section connue, produisant une résistance équivalente à celle de la fissure. Si on suppose connues deux des dimensions de la fissure, il est alors facile de trouver la troisième.

M. Edm. Becquerel a ainsi trouvé que les fissures que l'on détermine dans des tubes ou des bocaux de verre ont généralement une largeur moyenne comprise entre 12 et 2 dix-millièmes de millimètre. Il est probable que l'épaisseur des fissures entre pour une certaine part dans les conditions du phénomène, car les réductions métalliques s'opèrent dans les fissures dont

1. Voir note A le détail des opérations que comporte le procédé de M. Edm. Becquerel.

il vient d'être question, et qui sont pratiquées dans du verre dont l'épaisseur est de 1 millimètre environ; mais dans certains appareils que nous décrirons ci-après et où l'espace capillaire est celui qui existe entre deux lames de verre, maintenues au contact, on a trouvé que la réduction du cuivre et de la plupart des métaux s'opérait avec régularité et facilité dans des intervalles de 2 à 3 centièmes de millimètre ; mais quand cet intervalle s'abaisse à quelques millièmes de millimètre, il n'y a plus que l'or et l'argent qui soient réduits avec facilité.

Les mêmes phénomènes de réduction s'opèrent quand les deux dissolutions ne communiquent que par un tube capillaire : on a mesuré au microscope les diamètres de tubes capillaires dans lesquels la réduction s'était opérée, et on a trouvé qu'ils étaient compris entre $0^{mm},18$ et $0^{mm},06$.

L'or se dépose dans des espaces capillaires beaucoup moindres ; ainsi sa réduction a pu s'opérer entre deux plaques de quartz entre lesquelles se produisaient des anneaux colorés correspondant à des épaisseurs de la couche de la dissolution d'or égales à $0^{mm},000131$ et $0^{mm},00161$.

7. — M. Becquerel a remplacé les fêlures des tubes ou des bocaux par d'autres dispositions plus faciles à réaliser et qui manifestent les phénomènes dont il s'agit sur une plus large échelle; l'espace capillaire est alors l'intervalle de deux lames de verre bien plan ou même de cristal de roche, maintenues à un quasi-contact par des dispositions diverses.

La figure 2 représente une de ces dispositions.

Deux lames de verre A et A' sont maintenues au contact par deux ligatures F et F' que l'on serre plus ou moins; les bords latéraux sont mastiqués; en haut

du système se trouve une petite cuve de verre B, destinée à recevoir la dissolution métallique qui doit s'écouler entre les lames et ne peut sortir que par l'ouverture inférieure OO′ de l'espace capillaire. Le tube est plongé dans une dissolution de monosulfure de sodium dont le niveau NN′ est un peu inférieur à celui de la dissolution métallique contenue dans la cuve B.

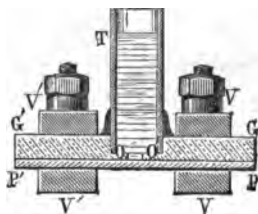


Fig. 3.

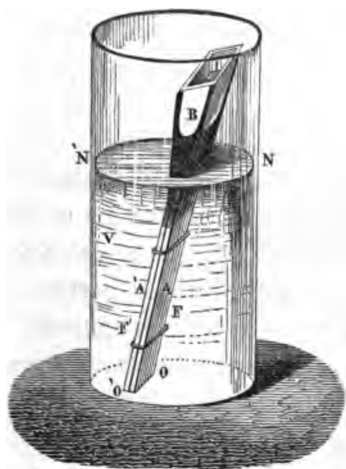


Fig. 2.

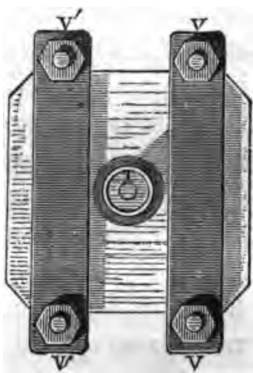


Fig. 4.

Pour assurer le fonctionnement de cet appareil, il est utile de commencer par enlever avec de l'alcool les corps gras adhérents aux surfaces en présence et de les humecter d'eau avant de les superposer, en ayant soin d'éviter d'emprisonner des bulles d'air.

On peut employer une autre disposition plus sûre

dans ses effets, représentée dans les figures 3 et 4 : les lames de verre, qu'il est bon de prendre épaisses, sont pressées l'une contre l'autre entre quatre petites règles de bois, au moyen de boulons en caoutchouc durci VV, V'V'; la lame supérieure GG', qui doit être nécessairement épaisse, est percée d'une ouverture OO' dans laquelle est mastiqué un tube de verre T; c'est ce tube que l'on remplit de la dissolution métallique, et on plonge tout le système dans la dissolution de monosulfure de sodium.

La beauté des résultats dépend de l'uniformité des espaces capillaires; aussi y a-t-il de l'avantage à employer des glaces travaillées au lieu de simples morceaux de verre. Quant à la manière de régler la grandeur de l'espace capillaire, voici comment on opère : On commence par remplir l'intervalle des deux lames de la dissolution métallique, en évitant de laisser aucune bulle d'air ; on essuie le bord des lames et on immerge l'appareil dans la dissolution de monosulfure. On règle alors, par le serrage des boulons et par la hauteur du liquide dans le tube, l'entrée de ce liquide entre les lames, de manière que sa sortie ne soit pas sensible sur les bords, ce que l'on reconnaît à l'absence de précipité apparent sur les bords. Généralement il faut que le niveau du liquide dans le tube ne dépasse que de quelques millimètres celui du monosulfure. D'après M. Becquerel, il est avantageux que les choses aient été tellement disposées que le premier contact des dissolutions dépose sur le bord de l'espace capillaire un très-léger bourrelet de sulfure qui agit comme diaphragme de manière à empêcher un mélange trop rapide.

Lorsque toutes les précautions nécessaires ont été bien prises, on obtient des dépôts cristallins d'une

grande beauté, qui se ramifient à la manière de ceux qui sont offerts par la nature dans les interstices ou fissures des roches. On en peut juger par une cristallisation d'argent obtenue entre deux lames jointives, et qui est représentée ci-contre aux deux tiers de la

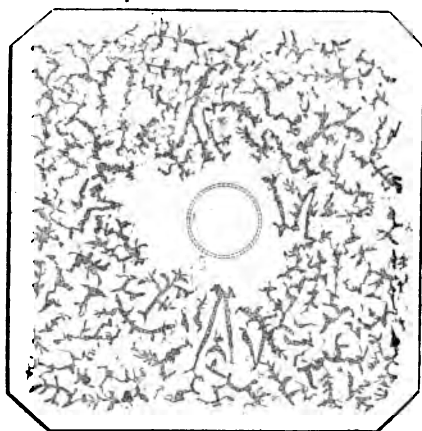


Fig. 5.

grandeur naturelle. M. Becquerel a pu obtenir sous cette forme l'or, l'argent, le cuivre, le cobalt et le nickel.

8. — Abordons maintenant l'explication théorique de ces phénomènes.

Pour commencer, rappelons les définitions usitées dans l'étude de l'électrolyse.

Le sens du courant est défini comme si l'électricité positive marchait au-devant de la négative. Ainsi, si deux conducteurs A et B communiquant avec deux sources, le premier d'électricité +, le second d'électricité — (ces deux sources étant supposées d'égale tension comme les deux pôles d'une pile, par exemple), plongent dans un liquide conducteur, celui-ci sera traversé par un courant qui sera dit marcher du con-

ducteur qui apporte l'électricité positive à celui qui apporte l'électricité négative, c'est-à-dire dont le sens pourra être représenté par celui de la flèche F.

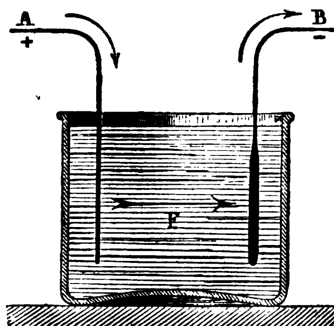


Fig. 6.

Cela étant, l'expérience montre que si le liquide est une dissolution métallique dont le courant puisse séparer le métal, celui-ci se portera sur le conducteur B, c'est-à-dire sur celui qui est en communication avec la source d'électricité négative.

Un autre principe, également fourni par l'expérience, c'est que deux corps hétérogènes mis en présence prennent des tensions électriques égales et de signe contraire, d'une valeur d'ailleurs variable avec la nature des corps et les circonstances physiques dans lesquelles ils se trouvent. Généralement, le corps qui joue le rôle d'acide prend la tension positive, et celui qui agit comme alcali, la tension négative. En particulier, une dissolution métallique mise en présence d'un sulfure alcalin manifeste une tension positive. Si donc deux fils de platine plongent, l'un dans la dissolution du sel métallique, l'autre dans celle du sulfure alcalin, les deux dissolutions étant séparées par un diaphragme, le premier agira comme le pôle positif d'une pile et le second comme le pôle négatif.

On peut vérifier ce fait en séparant les deux dissolutions non plus par un diaphragme de pile, mais simplement par un des tubes fêlés de M. Becquerel : on reconnaît que le sens du courant est tel qu'au dehors il marche de la solution métallique à celle du monosulfure alcalin; par conséquent, dans l'intérieur de la fêlure le courant marche du monosulfure à la dissolution métallique. En prolongeant l'expérience, on voit apparaître du métal réduit sur le fil qui plonge dans la dissolution métallique. Dans ces conditions on n'observe en général aucun dépôt métallique dans l'intérieur de la fissure.

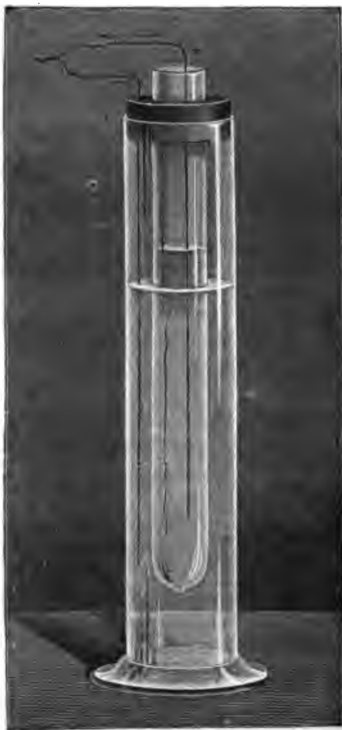


Fig. 7.

Mais si on supprime la communication extérieure, c'est-à-dire si on disjoint les deux fils de platine de l'expérience ci-dessus, le métal réduit apparaît dans la fêlure. Voici comment M. Becquerel explique les effets qui se passent alors. Soit *mn* (fig. 8) la surface de séparation des deux dissolutions ; l'électricité positive est poussée à travers cette surface suivant le sens de la flèche, c'est ce que nous venons de reconnaître tout à l'heure ; cela étant, si on admet avec M. Becquerel que la surface du verre agisse comme

un conducteur, soit par elle-même, soit par suite d'une condensation du liquide opérée par l'attraction capillaire, il en résultera que le circuit se fermera par l'intermédiaire de cette couche conductrice (que je repré-

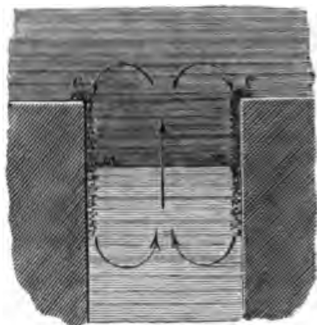


Fig. 8.

sente dans la figure par une accumulation de points) et le courant prendra la direction indiquée par les flèches courbes : donc, d'après les lois de l'électrolyse rappelées ci-dessus, le métal réduit devra apparaître à la partie du conducteur par laquelle le courant entre dans l'intérieur du liquide, c'est-à-dire en *cc*. Telle est l'explication de M. Becquerel.

9. — Il est indubitable que la couche qui avoisine la paroi agit comme un conducteur qui serait de nature métallique, car la présence du métal réduit ne change rien au phénomène, elle paraît au contraire en accélérer la production.

D'un autre côte, le dépôt métallique apparaît tout d'abord en *cc* comme nous l'avons indiqué, c'est-à-dire au bord de la fissure du côté de la dissolution métallique, parce que c'est là en effet que, d'après la disposition du liquide, il doit y avoir une ligne de courant d'intensité maximum.

Comme preuve que le métal réduit se trouve bien

sous une influence galvanique, on doit citer cette observation de M. Becquerel, qu'avec les appareils composés de lames de verre, lorsque le cuivre, l'argent, l'étain, etc., c'est-à-dire les métaux facilement oxydables ou sulfurables sont déposés, ils restent intacts tant qu'on ne retire pas les lames de la dissolution du monosulfure de sodium; mais une fois dehors, les métaux se sulfurent, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que, tant que les deux dissolutions restent en présence, le métal réduit est dans un état négatif favorable à sa conservation.

Nous verrons aussi plus tard que M. Becquerel a réalisé des appareils électro-capillaires dans lesquels une paroi est formée par un conducteur métallique inaltérable, or, platine ou même coke; les phénomènes s'y passent identiquement de la même manière que dans les appareils où toutes les surfaces sont vitreuses.

10. — M. Becquerel a très-heureusement rattaché cette propriété des surfaces à l'explication d'un fait observé vers 1806 par Davy. On sait que le célèbre chimiste avait remarqué que si on place de l'eau distillée dans deux vases de verre communiquant entre eux au moyen d'une mèche de coton, et qu'on fasse traverser ce système par un courant électrique amené par deux lames d'or plongeant dans chacun des deux vases, ceux-ci contiennent au bout d'un certain temps des quantités appréciables, l'un des alcalis, l'autre des acides qui peuvent être contenus dans la substance dont ils sont formés. Cette substance est donc décomposée malgré son insolubilité. Or M. Becquerel, en refaisant les expériences de Davy, a remarqué depuis longtemps que l'action décomposante du courant électrique sur la matière des vases est très-faible quand les deux électrodes ne sont pas en contact avec elle;

elle est à son maximum quand le contact a lieu avec les deux électrodes, moindre quand il a lieu avec une seule. M. Becquerel en a conclu qu'il était probable que dans les expériences de Davy cette condition du contact était remplie, et que les lames d'or touchaient aux parois intérieures des vases. Il faudrait conclure en outre que la couche conductrice ne serait pas seulement formée par le liquide, mais aussi et peut-être surtout par le solide dont les molécules superficielles se trouveraient modifiées dans leur arrangement par la présence du liquide qui les mouille.

11. — Au reste, si la logique des faits nous force à admettre cette action de la surface de certains corps solides non conducteurs analogue à celle d'un corps conducteur hétérogène aux deux dissolutions, il ne nous est permis de rien conclure sur la nature même de la couche qui intervient dans les phénomènes. Ce peut être la surface même du solide, comme tendrait à le faire admettre l'interprétation donnée par M. Becquerel à l'expérience de Davy; mais d'un autre côté M. Becquerel, en répétant ses expériences de réduction métallique avec des surfaces de quartz, de porcelaine et d'autres substances analogues, n'a pas trouvé de différence dans le sens des phénomènes, et sa conclusion est que la nature de la surface n'a aucune influence sur les phénomènes électro-capillaires. A mon avis cependant ce point réclame des recherches spéciales dans lesquelles on ne chercherait pas seulement le sens des phénomènes, mais aussi leur rapidité, toutes choses égales d'ailleurs; enfin il resterait à expérimenter sur des corps isolants d'une nature très-différente de celle des substances vitreuses, telles que les résines, le soufre, etc.

La couche en question résulterait-elle seulement

d'une compression exercée sur le liquide par l'attraction du solide, compression qui changerait la conductibilité du liquide, peut-être aussi sa composition en s'exerçant inégalement sur les molécules de diverse nature qui le composent? c'est ce que nous ne sommes pas en mesure de décider. Quoi qu'il en soit, on doit remarquer qu'il ne faut pas seulement supposer un changement de conductibilité, mais encore un changement dans les relations électriques des liquides ainsi modifiés; on doit concevoir en effet que si la surface même du solide n'intervient pas dans les phénomènes électriques, et que si tout se passe entre les liquides, il faut que sur les bords de la surface de séparation *mn* (fig. 8) la force qui tend à séparer l'une de l'autre les deux électricités, ne soit pas la même qu'en pleine masse; qu'elle soit plus grande ici qu'entre les liquides modifiés par la force capillaire.

L'action élective des parois d'une substance donnée pour différents corps n'est pas douteuse, elle a été depuis longtemps très-nettement définie par M. Chevreul sous le nom d'*affinité capillaire*, et l'illustre chimiste en a trouvé des exemples des plus remarquables; il suffit de rappeler le phénomène général auquel on donne le nom de *teinture*, où l'on voit le pigment adhérer au corps teint par une véritable attraction. On ne saurait non plus méconnaître l'intervention de la force capillaire dans ces faits remarquables, également signalés par M. Chevreul, de l'argile qui, imbibée d'huile, la laisse échapper pour prendre de l'eau, tandis que le blanc de céruse imbibé d'eau l'abandonne pour prendre de l'huile.

12.—Nous résumerons cette discussion en disant que si la nature de la couche qui agit comme corps conducteur hétérogène à la surface de séparation d'un liquide

et d'un solide non conducteur de l'électricité nous est inconnue, son existence n'en est pas moins indubitablement révélée par les réductions métalliques opérées dans les espaces capillaires. Il existe un autre genre d'actions électriques qui tendrait aussi à faire admettre l'intervention de cette couche : c'est une augmentation de conductibilité des liquides renfermés dans des tubes capillaires, signalée par M. Edmond Becquerel[1]; mais nous devons faire remarquer qu'une telle interprétation de ses résultats n'est pas absolument nécessaire et que l'on pourrait aussi supposer que le jaugeage des tubes employés a donné un diamètre plus petit que le diamètre réel. Quoi qu'il en soit, et trouverait-on que la conductibilité reste bien proportionnelle au diamètre, même dans les tubes les plus capillaires, les explications ci-dessus données au sujet des dépôts électro-capillaires n'en subsisteraient pas moins.

13. — M. Becquerel a varié à l'infini les dispositions des appareils et la nature des parois des espaces capillaires. On aurait pu croire que les effets de réduction précédemment décrits et obtenus tous dans des appareils dont le verre était la substance, pourraient être dus à la présence de la potasse ou de la soude à la surface du verre : le quartz pur donne lieu identiquement aux mêmes effets que le verre. On a pris deux plaques de quartz parfaitement polies; au milieu de l'une d'elles on a pratiqué une petite cavité que l'on a remplie d'une dissolution saturée de nitrate de cuivre; l'autre plaque recouvrait la première; elles étaient pressées fortement l'une contre l'autre avec des liens convenables. Le tout fut plongé dans une dissolution de monosulfure de sodium. Au bout de peu de temps

1. Voir la note A.

on commença à apercevoir sur les bords des plaques des dendrites de cuivre très-brillantes, qui remplirent peu à peu l'interstice des deux lames.

Au lieu d'interstices capillaires, de forme à peu près plane comme les fêlures ou les intervalles compris entre deux plaques, on peut employer les interstices de forme quelconque que présentent les corps poreux, les membranes, les poudres, etc. C'est ainsi que M. Becquerel a expérimenté avec le papier parchemin, le verre pulvérisé, le sable, l'argile, la porcelaine dégourdie, le grès, etc.

Le papier parcheminé, auquel M. Graham a su faire jouer un rôle si intéressant dans ses belles recherches sur la dialyse, a été fréquemment employé par M. Becquerel. Commençons par rappeler sa préparation : on prend du papier à filtrer aussi pur que possible, on le plonge rapidement dans de l'acide sulfurique à 66° étendu de 15 0/0 d'eau; on lave immédiatement à grande eau et on fait sécher. Il faut avoir grand soin pendant cette manipulation de ne produire aucune dislocation de la pâte du papier, afin de ne pas lui faire perdre l'une de ses principales qualités, à savoir la régularité des pores.

Pour employer ce papier à la réduction des métaux, on prend un tube de verre ouvert par les deux bouts dont on ferme l'un avec ce papier préalablement mouillé, en l'assujettissant au moyen d'un fil ciré que l'on enroule plusieurs fois sur le tube. Les bords de ce dernier doivent avoir été préalablement arrondis pour éviter toute déchirure. On remplit le tube ainsi préparé de la dissolution métallique et on le plonge dans le monosulfure de sodium. La réduction s'opère sur la face de papier qui se trouve en contact avec la dissolution métallique, conformément à ce qui se passe

dans le cas des fissures et interstices capillaires précédemment étudiés.

Les nitrates de cuivre et de plomb donnent des résultats très-satisfaisants; les dépôts qu'ils fournissent ont quelquefois plusieurs millimètres d'épaisseur.

L'argent se précipite à l'état métallique brillant du côté de la dissolution; à la surface du papier qui est baignée dans le monosulfure on voit apparaître du sulfure d'argent en concrétions mamelonnées, d'un aspect cristallin.

Le cobalt et le nickel sont réduits facilement à l'état brillant, le platine prend la forme de très-petits tubercules noirâtres, acquérant l'aspect métallique sous le brunissoir. La plupart du temps, les métaux sont perforés, sans doute par des dégagements de gaz.

14. — Pour employer comme diaphragmes les poudres telles que le sable fin, le quartz pilé, etc., on les introduit dans des tubes fermés avec un morceau de toile tendu sur l'ouverture inférieure; il importe de ne les employer que sous une épaisseur assez considérable (4 à 5 cent. en moyenne, plus ou moins suivant la finesse des grains); la longueur de la colonne devant être d'autant plus considérable que les grains sont plus gros, puisqu'il importe avant tout d'empêcher soit l'endosmose, soit le mélange hydrostatique des dissolutions.

Avec l'appareil à colonne de sable plongeant dans une dissolution de monosulfure de sodium, la plupart des métaux sont réduits sous forme de dendrites dans toute l'épaisseur du sable; on obtient ainsi l'or, l'argent, le cobalt, le nickel, etc.

En employant comme diaphragme une couche de plâtre on obtient la réduction du platine et du cobalt, etc., et des indices de réduction du chrome.

15. — Lorsqu'on emploie un mélange de dissolutions de divers métaux dans des appareils où la colonne de sable possède une hauteur assez considérable, ou dans des appareils à plaques de verre superposées (fig. 3 et 4) on voit se produire une séparation assez nette entre les différents métaux réduits; ils se déposent suivant l'ordre de leur réductibilité. Ainsi une dissolution renfermant parties égales de nitrate d'argent et de nitrate de cuivre donne d'abord de l'argent en dendrites et en plaques; le cuivre ne vient que longtemps après. Nous remarquerons encore dans d'autres circonstances cette séparation des métaux.

16. — Dans toutes les expériences que nous venons de citer de réductions métalliques opérées dans des tubes capillaires, des fêlures, des interstices plans entre des lames, des diaphragmes poreux, l'expérience montre et l'explication théorique que nous avons donnée justifie ce fait que le dépôt métallique s'effectue dans toute la longueur de l'espace capillaire et que sa présence, loin de mettre obstacle à l'évolution du phénomène en vertu duquel la réduction a lieu, tend au contraire à le favoriser. Cette considération a naturellement conduit M. Becquerel à l'idée de placer par avance un conducteur métallique dans l'intérieur même de l'espace où la réduction doit s'effectuer, de telle sorte que la paroi dont l'action se trouve alors prédominante est la surface même de ce conducteur métallique. Or dans ce cas les choses se passent encore de la même manière qu'en l'absence de ces conducteurs métalliques. Ainsi M. Becquerel a fait fonctionner des appareils à plaques jointives tels que celui de la figure 9, dans lesquels une lame mince de platine, d'or et d'argent était emprisonnée entre les deux plaques. Les appareils à diaphragme poreux que nous

avons décrits ci-dessus se prêtent aussi très-bien à cette modification ; il suffit de faire traverser la colonne de matières pulvérisées par un fil de métal que l'on

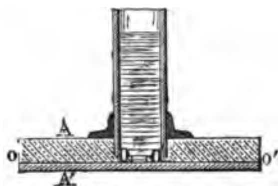


Fig 9.

choisira de préférence inaltérable afin d'éviter les effets secondaires. La figure 10 donne une idée de la dis-

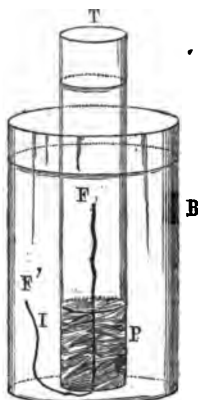


Fig. 10.

position employée. FF' est un fil de platine ; si la dissolution métallique est placée dans le tube T, le métal réduit vient se porter sur la partie du fil de platine qui se trouve en contact avec le tampon du côté de la dissolution métallique.

On peut remplacer le fil de platine par une tige de coke, les effets sont encore les mêmes.

Les dissolutions de nitrate d'argent, de sulfate de nickel, de chlorure de cobalt sont réduites comme celles de nitrate de cuivre.

17. — La séparation des métaux mélangés dans une dissolution mérite d'attirer particulièrement notre attention en raison de l'extrême différence de sensibilité que certains d'entre eux paraissent offrir aux actions électro-capillaires. On en pourra juger par les expériences que voici.

Dans d'anciennes recherches, M. Becquerel avait constaté que si on décompose par un courant énergique une dissolution renfermant du nitrate de cuivre et du nitrate d'argent, le cuivre ne commence à paraître que lorsqu'il y a dans la liqueur plus de 64 équivalents de nitrate de cuivre contre 1 équivalent de nitrate d'argent.

Cela explique ce qui se passe dans certains appareils électro-capillaires (les appareils à tubes fêlés sont les plus convenables pour ces sortes d'expériences) : on a placé dans un de ces appareils une dissolution contenant 1000 parties de nitrate de cuivre contre 1 de nitrate d'argent, et on a vu l'argent apparaître avant le cuivre. On ne saurait affirmer que tout l'argent eût été séparé de la dissolution avant l'apparition du cuivre, mais on peut être assuré qu'il n'en devait rester que très-peu, à en juger d'après une expérience où la quantité totale d'argent qui se trouvait dans la dissolution n'était qu'un peu plus de 6 milligrammes d'argent et où cependant on vit l'argent couvrir les bords de la fissure et la remplir en partie avant l'apparition du cuivre. A ce moment, les procédés ordinaires d'analyse ne décelaient pas de trace bien sensible d'argent dans la dissolution.

L'or se comporte comme l'argent vis-à-vis du cuivre. D'un autre côté des traces d'un sel de cuivre dans un sel de fer peuvent être mises en évidence par les actions électro-capillaires.

18. — Dans tous ces cas de réduction métallique qui s'opèrent contrairement aux réactions obtenues par le mélange direct des liqueurs employées, on doit se demander ce que deviennent les éléments composants autres que le métal. Prenons pour exemple l'appareil électro-capillaire où se trouvent mis en présence le monosulfure de sodium et un sel de cuivre, tel que l'azotate de ce métal. On sait que le mélange des dissolutions de ces deux sels quand il est opéré dans un verre à expérience donne lieu à un précipité de sulfure de cuivre pur sans dégagement gazeux. Mais quand la réaction de ces mêmes sels se passe dans l'appareil électro-capillaire, et qu'on voit apparaître du cuivre métallique, il faut en conclure que le soufre qui tout à l'heure s'unissait au cuivre et qu'on ne voit pas apparaître ici, se trouve reporté dans une autre combinaison. Quelle est-elle? Nous n'avons pas la réponse à cette question. Peut-être, comme il s'agit d'actions très-lentes, l'oxygène de l'air en dissolution vient-il brûler ce soufre, peut-être aussi l'eau est-elle décomposée et de l'hydrogène se porte-t-il au même pôle que le cuivre, tandis que son oxygène va se combiner avec le soufre. Dans des cas où l'action avait lieu rapidement, M. Becquerel a observé un dégagement de bulles de gaz, mais elles sont en trop petite quantité pour qu'on ait pu déterminer leur nature. Peut-être aussi le monosulfure de sodium non décomposé passe-t-il simplement à un degré de sulfuration plus élevé.

Au reste il y a lieu de croire que c'est précisément en vertu de la possibilité de certaines réactions secondaires entre les produits de l'altération d'une quantité limitée des dissolutions que se produisent les phénomènes remarquables de réduction qui viennent d'être

exposés. Je n'ai pas vu encore réalisé d'appareil électro-capillaire dans lequel des quantités déterminées de sel de cuivre et de monosulfure de sodium aient réagi jusqu'à leur épuisement mutuel. On sait seulement que la dissolution métallique est décomposée entièrement quand elle est en moindre quantité que celle de monosulfure. Il y a donc là encore certains points à éclaircir.

19. — La dissolution de monosulfure de sodium et le sulfhydrate d'ammoniaque paraissent être jusqu'ici celles qui opèrent beaucoup plus rapidement et plus sûrement que toutes les autres la réduction des métaux dans les appareils de M. Becquerel. Si on leur substitue une dissolution de potasse ou de soude caustiques, la réduction n'a pas lieu; il se dépose seulement sur la paroi intérieure du tube qui contient la dissolution métallique, celle de nitrate de cuivre par exemple, de très-petits cristaux d'hydrate d'oxyde de cuivre, puis de l'oxyde noir qui forme un bourrelet assez épais sur les bords de la fêlure. Des dissolutions de corps connus pour leurs propriétés réductrices, tels que l'acide oxalique, le sulfate de protoxyde de fer, etc., substituées à celle de monosulfure de sodium ne produisent pas la réduction des métaux dans les appareils électro-capillaires, à l'exception de l'acide oxalique qui réduit la dissolution d'or.

Il faut donc reconnaître qu'il y a dans les circonstances où M. Becquerel a opéré ses réductions métalliques un concours particulier de conditions favorables dont un certain nombre nous échappent encore. Mais la condition électrique, la condition capillaire, telles qu'elles ont été expliquées ci-dessus, doivent être regardées comme indubitables. En tout cas, le fait est là qui vient pour la première fois nous faire toucher du

doigt les circonstances dans lesquelles la nature a dû opérer pour faire pénétrer au sein des roches les plus compactes, sans le secours du feu, ces cristallisations métalliques qui jusqu'ici avaient été pour les géologues une énigme indéchiffrable.

Mais la portée des découvertes de M. Becquerel ne se borne pas là : les tissus végétaux et animaux sont percés de pores innombrables au travers desquels s'effectuent les réactions qui constituent l'évolution des organes qui servent à accomplir les fonctions de la respiration, de la nutrition, de la sécrétion, comme l'adémontré M. Becquerel, etc.

Du Trochet a eu la gloire impérissable de découvrir e mode commun d'activité des tissus organisés et en général des cloisons poreuses, en vertu duquel se produisent les mouvements des fluides auxquels il a donné le nom d'*endosmose* et d'*exosmose*. Il était réservé à M. Becquerel de découvrir la part de l'électricité dans le jeu de ces phénomènes; mais c'est un sujet trop vaste pour qu'il puisse rentrer dans le cadre de cette leçon ; j'ai cru plus profitable de la borner au cas restreint et nettement défini des réductions métalliques.

NOTE A.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE M. EDM. BECQUEREL POUR LA MESURE DES LARGEURS DES ESPACES CAPILLAIRES.

Le principe est celui de la mesure des résistances appliqué dans des conditions spéciales : une pile P, fig. 11, composée de 1 à 4 éléments à sulfate de cuivre suivant les résistances que l'on a à vaincre, se trouve dans un circuit contenant un galvanomètre R et un rhéostat à liquide A d'une construction spéciale. On commence par donner à la résistance de celui-ci une certaine valeur, et on note la déviation du galvanomètre. On introduit ensuite dans le circuit la résistance que l'on veut mesurer et on diminue celle du rhéostat jusqu'à ce que la déviation du galvanomètre soit revenue à sa valeur primitive.

Le rhéostat à liquide employé ici se compose d'un tube capillaire GH d'égal diamètre dans toute sa longueur et divisé en demi-millimètres ; il est ouvert par les deux bouts et plonge dans un tube AB rempli d'une dissolution de sulfate de cuivre et dont il occupe l'axe ; il est maintenu par un bouchon de liége. Ce tube capillaire est donc aussi rempli de la même dissolution. Un fil de cuivre *c* plonge dans l'éprouvette AB, et va porter une petite plaque de même métal jusqu'au voisinage de l'orifice inférieur du tube capillaire. Un autre fil *ab*, du même métal encore rigide et aussi droit que possible, pénètre dans le tube capillaire GH par la partie supérieure de celui-ci, de sorte qu'en l'enfonçant plus ou moins, on fait varier la longueur de la colonne liquide comprise entre l'extrémité inférieure du tube *ab* et la base H du tube capillaire GH. Ce fil est attaché en *a* à un support en bois, de sorte qu'en le tirant à la main, ou en l'enfonçant dans le tube, il se maintient de lui-même par l'effet du frottement contre les parois infé-

rieures du tube dans la position qu'on lui donne. A l'aide d'une loupe on lit la division vis-à-vis de laquelle se trouve arrêtée l'extrémité du fil, comme on lit la position du mercure dans un thermomètre. L'éprouvette AB est elle-même

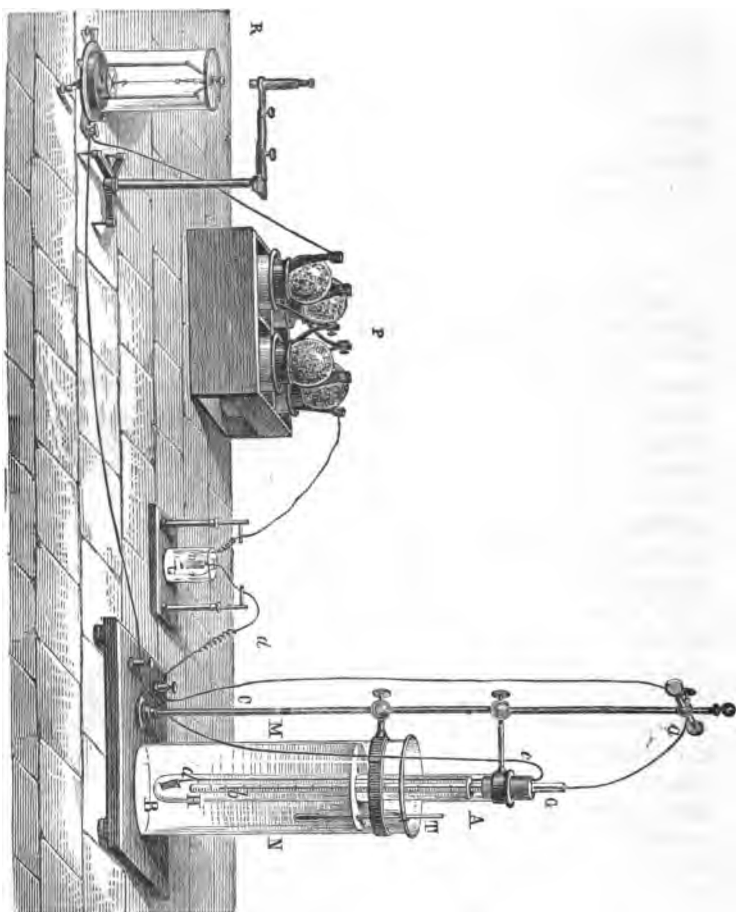


Fig. 11.

plongée dans un manchon MN rempli d'eau dont un thermomètre T donne la température.

On voit que par la disposition qui vient d'être décrite, le courant est forcé de passer au travers de la colonne liquide comprise entre l'extrémité inférieure du fil *ac* et la base H du tube. Si l'on veut se servir de cette colonne liquide

comme d'un corps conducteur de longueur variable, il faut que le courant électrique puisse être considéré comme débouchant par l'extrémité du fil mobile. C'est ce qui n'a pas lieu en réalité, car il faut laisser un certain jeu entre la paroi du tube et le fil afin de pouvoir déplacer celui-ci, de telle sorte qu'il existe entre l'un et l'autre une gaîne de liquide conducteur. Mais il est facile de voir que la quantité d'électricité qui passe par cette gaîne est négligeable d'une manière absolue et que par conséquent il en est *a fortiori* de même de ses variations résultant de celles qui peuvent survenir dans la longueur de cette gaîne quand on déplace le fil dans le tube. En effet le pouvoir conducteur du métal étant égal à plusieurs millions de fois celui du liquide, il en résulte que cette gaîne est comparable à une autre de même nature que le fil, mais dont la section serait seulement un millionième de celle du fil en supposant que la section du fil fût plusieurs fois moindre que celle du tube ; donc en faisant varier de zéro à toute la longueur du tube celle du fil immergé, on ne ferait guère varier que de un millionième de la résistance de ce fil métallique celle du circuit total qui ne varierait ainsi que d'une quantité inférieure à 1 milliardième de sa valeur.

Pour se servir de l'appareil, on rompt le circuit en un point r et on y place le vase L rempli de la même dissolution de sulfate de cuivre que le rhéostat à liquide; le courant la traverse au moyen de deux lames de cuivre bien décapées ; on donne à la colonne liquide du rhéostat une certaine longueur et on note la division à laquelle s'arrête l'aiguille du galvanomètre. Cela fait, si on veut évaluer la résistance d'un vase fêlé par exemple, on le plonge dans le vase L après l'avoir rempli de la dissolution cuivreuse, l'une des lames de cuivre se trouve à l'extérieur et l'autre à l'intérieur ; l'aiguille du galvanomètre s'est alors rapprochée du zéro, on l'y ramène en diminuant la longueur de la colonne liquide du rhéostat; la différence des lectures donne la longueur du tube capillaire de résistance équivalente à celle de la fêlure.

Le rayon r du tube capillaire qui a servi aux déterminations de M. Edm. Becquerel citées plus haut, était égal à $0^{mm},34084$; on l'avait déterminé par un jaugeage au mercure. Si h représente la longueur de la colonne liquide équivalente à une fissure de longueur l, d'épaisseur e et de largeur x, on doit avoir $\frac{\pi r^2}{h} = \frac{lx}{e}$.

A cause de la configuration des vases, il n'est pas toujours facile d'évaluer l'épaisseur du verre dans lequel la fêlure est déterminée, mais on peut avec quelques précautions en obtenir une valeur suffisamment approchée. D'un autre côté, la largeur des fissures est loin d'être partout la même; mais on peut, par un essai préalable, connaître quelles sont les parties de la fissure qui opèrent la réduction des métaux, et on recouvre de cire celles qui ne produisent pas l'effet convenable. On n'a d'ailleurs que la largeur moyenne, car celle-ci varie généralement dans l'épaisseur.

Il est une autre cause d'erreur qu'il est difficile d'évaluer, c'est la différence qui peut exister entre les conductibilités du liquide qui remplit la fissure et celui qui est contenu dans le tube du rhéostat. Nous avons vu en effet que c'est précisément sur la différence présumée d'état physique du liquide contenu dans la fissure au voisinage des parois qu'est attribué l'effet spécial des espaces capillaires sur les réactions qui s'opèrent dans leur intérieur entre deux dissolutions. Cette conductibilité aux environs des parois devant être plus grande que dans la masse du liquide, il en résulterait que la valeur des largeurs que donne le procédé de M. Edm. Becquerel serait plus forte que celle réelle.

M. Edmond Becquerel a en effet trouvé dans un autre travail[1] que la conductibilité des liquides contenus dans des tubes capillaires semble aller en augmentant à mesure que le diamètre des tubes diminue; ainsi en renfermant dans des tubes de divers diamètres une même solution de sulfate de cuivre, M. Edm. Becquerel a trouvé :

Diamètre des tubes.	Résistance.	Produit de la résistance par le carré du diamètre.
mm		
1,8576	16,40	56,59
0,9552	60,90	55,57
0,5367	192,60	55,47
0,4584	262,20	55,10
0,3660	408,50	54,73
0,2364	de 969	54,17
	à 909,9	50,86

Si on suppose les sections rigoureusement déterminées,

1. *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. I, p. 733.

il faut conclure de ce tableau que les résistances vont en diminuant avec le diamètre des tubes. A la vérité on ne peut être absolument certain de connaître exactement ces diamètres, car le jaugeage au mercure étant le seul pratiqué, et le mercure ne mouillant pas le verre, on est en droit de craindre qu'une couche d'air interposée entre le mercure et la surface du verre ne vienne diminuer la section de la colonne métallique et par conséquent ne fasse conclure à une section moindre que la section réelle. Cependant M. Edm. Becquerel avait eu soin de placer les tubes dans le vide pour les remplir de mercure, mais on sait aussi que le vide n'est pas suffisant pour dépouiller les surfaces vitreuses des atmosphères qui s'y condensent et que l'emploi d'une température assez élevée serait nécessaire.

Toutes les causes de perturbation qu'il paraît possible d'imaginer tendraient à augmenter la résistance dans les tubes plus capillaires au lieu de la diminuer; il faut en excepter cependant l'élévation de la température, la résistance du sulfate de cuivre diminuant de près de $\frac{3}{100}$ de sa valeur pour une élévation de 1 degré centigrade (le rapport exact est d'après M. Edm. Becquerel $\frac{1}{1+0,0286t}$, la résistance à zéro étant représentée par 1); or il n'est pas impossible qu'une certaine différence de température ait pu s'établir entre deux colonnes liquides de même résistance, et par conséquent s'échauffant également, dont les surfaces de déperdition étaient très-inégales puisqu'elles sont dans le même rapport que les diamètres, lesquels ont varié de 1 à 8 dans les expériences qui viennent d'être citées.

Quoi qu'il en soit, il ne serait peut-être pas impossible de décider la question en ce qui concerne la mesure des sections des tubes, par un jaugeage à l'eau, en évaluant les quantités d'eau non plus par leurs poids, mais par leurs volumes à l'état de vapeur.

NOTE B.

SUR LES FORCES ÉLECTRO-MOTRICES QUI EXISTENT AU CONTACT DE DIVERSES DISSOLUTIONS.

L'explication développée ci-dessus des phénomènes électro-capillaires suppose nécessairement l'existence d'une certaine force électro-motrice au contact des dissolutions mises en présence. Nous avons montré que cette force électro-motrice devait exister par le fait même de la production d'un courant dans les appareils à tube fêlé où l'on réunissait les deux dissolutions par l'intermédiaire d'un arc métallique extérieur contenant un galvanomètre.

Depuis l'époque de cette leçon, M. Becquerel s'est occupé de mesurer les forces électro-motrices qui existent au contact d'un grand nombre de couples de dissolutions, acides, alcalines et salines neutres, et cette étude lui a fait reconnaître que les dissolutions impropres à la production des phénomènes de réductions métalliques étaient celles qui possédaient une force électro-motrice trop faible.

Nous extrayons de ses tableaux quelques nombres. Les forces électro-motrices sont exprimées en représentant par 100 la force électro-motrice du couple à acide nitrique et conducteur de platine, zinc amalgamé, et eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique.

	Potasse.	Monosulfure de sodium.	Sulfocarbonate de potasse.	Persulfure de potassium.
Acide nitrique	54.2	82.6	75.0	73.66
Acide chromique........	52	80.5	70.8	79.2
Chlorure d'or...........	47.6	47.6	70.1	67.3
Chlorure de platine......	36.8	36.8	»	»
Nitrate d'argent.........	27.8	27.8	44.4	44.4
Nitrate de cuivre........	16.0	58.3	50.7	47.2
Nitrate de cobalt........	7.0	48.7	42.3	38.8

Les liquides contenus dans la première colonne verticale étant mis en présence des liquides désignés dans la ligne horizontale, on a les forces électro-motrices indiquées dans les colonnes verticales du tableau.

On peut faire à propos de ces nombres plusieurs remarques intéressantes.

La première est celle de l'identité presque complète des forces électro-motrices obtenues dans le contact des acides nitrique et chromique avec une même dissolution; ces forces diffèrent en effet de quantités comprises entre 2 et 5 unités. Or, en mettant en présence l'acide nitrique et l'acide chromique, on trouve précisément une force électro-motrice égale à 2.

Il est remarquable que le chlorure d'or, le chlorure de platine et le nitrate d'argent donnent les mêmes effets avec la potasse et le monosulfure de sodium.

On voit aussi que le sulfocarbonate de potasse et le persulfure de potassium donnent très-sensiblement les mêmes effets étant mis en présence des mêmes corps.

NOTE C.

Nous croyons utile de donner la liste des mémoires publiés jusqu'ici par M. Becquerel sur les phénomènes électro-capillaires.

Dans le XXXVIe volume des *Mémoires de l'Institut :*

1er Mémoire sur les effets chimiques produits dans les espaces capillaires.

2e Mémoire sur les effets chimiques produits dans les espaces capillaires.

3e Mémoire sur les effets chimiques produits dans les espaces capillaires.

4e Mémoire sur les effets chimiques produits dans les espaces capillaires.

5e Mémoire sur les phénomènes électro-capillaires, comprenant les réductions métalliques dans les espaces capillaires, l'endosmose, l'exosmose et la dialyse.

6e Mémoire sur les phénomènes électro-capillaires, la formation des oxydes, des silicates, aluminates cristallisés et hydratés et les effets de diffusion entre les liquides qui ne se mélangent pas.

7e et 8e Mémoires sur les phénomènes électro-capillaires.

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

DE SES HOMOLOGUES ET DE LEURS ISOMÈRES

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

LE 20 AVRIL 1869

PAR E. J. ARMAND GAUTIER

Professeur agrégé à l'École de médecine de Paris,
sous-directeur du laboratoire des hautes études chimiques de la Sorbonne.

MESSIEURS,

Chaque progrès dans les sciences s'affirme par des faits et par la connaissance des lois, ou tout au moins des analogies qui, les reliant entre eux et aux faits déjà observés, permettent de généraliser et d'aller plus loin. Nul de nous, je le pense, ne niera aujourd'hui que la théorie de l'*Atomicité* ne soit à divers titres marquée au sceau d'un puissant et utile effort, et la part qui lui revient dans les découvertes de la chimie moderne est considérable. C'est de l'une des

conséquences de cette théorie que j'ai à vous entretenir.

La série homologue des *Nitriles* proprement dits, à laquelle appartient l'acide cyanhydrique, et celle des nitriles isomères ou *Carbylamines*, découverte dans ces derniers temps, font le sujet de cette leçon. Ces deux classes de corps forment deux séries parallèles isomères bien distinctes. Nous diviserons donc naturellement cette étude suivant cet ordre :

Acide cyanhydrique et ses homologues ou nitriles proprement dits;

Nitriles isomères ou *Carbylamines.*

PREMIÈRE PARTIE.

De l'acide cyanhydrique et de ses homologues.

§ I.

On connaît depuis 1847 une série homologue de corps découverts par M. Dumas et nommés par lui *nitriles*, caractérisés par leur propriété générale de dériver d'un sel ammoniacal par perte de deux molécules d'eau, et de reproduire par hydratation le sel générateur.

Le premier de ces nitriles, le plus simple, est l'acide cyanhydrique ou formonitrile, qui paraît avoir été connu et employé depuis bien longtemps, car il semble que les prêtres égyptiens et hébreux l'aient déjà fait servir dans leurs mystères[1]; ils le retiraient des fleurs de pêcher et d'amandier. Scheele, en 1780,

1. V. Hœfer, *Histoire de la chimie*, t. I, p. 232.

obtint le premier artificiellement ce corps en solution aqueuse; il le préparait avec le bleu de Prusse. Cette belle matière, colorante elle-même, avait été découverte soixante-dix ans auparavant, par un fabricant de produits chimiques de Berlin, Diesbach, qui, pour précipiter une laque où entrait le sulfate de fer, employa par hasard un alcali que Dippel avait obtenu en rectifiant les huiles animales, et qui contenait sans doute du cyanure d'ammonium. Scheele soupçonna la composition de l'acide auquel Guyton de Morveau donna le nom de *prussique*. Mais ce fut Gay-Lussac qui l'obtint pour la première fois anhydre et pur en 1811 et en détermina la formule.

En 1834, Pelouze, cherchant à produire les éthers cyanhydriques, distilla un mélange de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium, et recueillit ainsi un liquide complexe, vénéneux, d'odeur alliacée dont l'analyse répondait à la composition du cyanure d'éthyle. Le même auteur avait déjà remarqué, en 1821, que le formiate d'ammonium chauffé à 200° se transforme en eau et acide cyanhydrique, et Fehling, en 1844, sans reconnaître l'importance de son observation, avait obtenu le benzonitrile par la déshydratation du benzoate d'ammoniaque. Ces trois faits, restés jusque-là sans liaison apparente, acquirent tout à coup, en 1847, un très-grand intérêt à la suite des travaux de M. Dumas. Généralisant ses observations sur la distillation de l'oxalate d'ammoniaque qui venait de lui donner l'oxamide et le cyanogène, l'illustre chimiste français prouva que, par leur déshydratation, sous l'influence de la chaleur ou des corps avides d'eau, les sels ammoniacaux donnent naissance à deux séries de composés, les *amides* et les *nitriles*, ces derniers en perdant 4 équivalents (2 molécules)

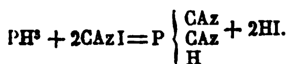
d'eau; puis, en commun avec MM. Malaguti et F. Le Blanc, il montra que ces nitriles eux-mêmes sont identiques aux cyanures obtenus par la méthode de Pelouze, et qu'ils peuvent, amides ou nitriles, régénérer en s'hydratant de nouveau le sel ammoniacal dont ils dérivent.

Telle est l'origine de la découverte des nitriles, ou éthers cyanhydriques. Ils furent ensuite étudiés à divers points de vue par MM. Frankland et Kolbe, H. Kopp, Cloëz, Henke, Hesse, Balard, Wurtz, Erlenmeyer, Buchton et A. W. Hofmann, Mendius, et quelques autres. Cependant tous ces travaux avaient laissé subsister la notion primitive *à priori* que ces corps sont bien les cyanures des radicaux alcooliques, les *éthers cyanhydriques*, et l'on tâchait de faire plus ou moins bien cadrer les faits avec cette hypothèse.

§ II.

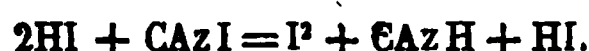
En 1865, à la suite d'une observation heureuse , je fus amené à faire réagir l'acide iodhydrique sur l'acide

1. Je cherchais à produire le cyanure de phosphore, qui n'était pas encore connu. J'eus la pensée de faire agir un courant d'hydrogène phosphoré gazeux PH^3 sur l'iodure de cyanogène. La réaction qui se forme se complique beaucoup, de l'iode est mis en liberté, mais la première action paraît se passer suivant l'équation :



$$PH^3 + 2CAzI = P\left\{\begin{matrix} CAz \\ CAz \\ H \end{matrix}\right. + 2HI.$$

A son tour, comme je m'en suis assuré directement, l'acide iodhydrique réagit sur l'iodure de cyanogène en excès, et l'iode est mis en liberté :



$$2HI + CAzI = I^2 + CAzH + HI.$$

L'acide cyanhydrique, produit par cette action secondaire, s'unit à l'acide iodhydrique pour donner l'iodhydrate CHAz HI en petits critaux que j'observai, mélangés à l'iode, et que je supposai être l'iodhydrate en question : ce que l'expérience vérifia.

cyanhydrique, et à rechercher la constitution de ce dernier corps. La théorie atomique, qui existait alors depuis quelques années, considérait le carbone comme tétratomique; l'ensemble CH devait donc être triatomique ou trivalent comme H^3. L'acide cyanhydrique CAzH ou CHAz ne serait-il pas, au point de vue de sa constitution, comparable à AzH^3, et $Az(CH)'''$, HI n'existerait-il pas au même titre que AzH^3, HI? L'expérience vint confirmer la vérité de ce premier point de vue, et montrer que l'acide cyanhydrique se combine en effet à l'acide iodhydrique comme le ferait le gaz ammoniac lui-même. Qui d'ailleurs, ayant réalisé une telle combinaison avec l'acide cyanhydrique, ne l'eût tenté avec ses homologues et n'eût tâché de généraliser cette première observation?

Dans tous les cas, quelquefois facilement, d'autres fois non sans être obligé de tourner certaines difficultés pratiques, l'acide cyanhydrique et ses homologues, les éthers dits cyanhydriques, se combinent, quand ils sont purs, aux hydracides pour donner des corps cristallisés doués de plus ou moins de stabilité, et se comportant, à plusieurs égards, à la façon des sels ammoniacaux dont ils ont le type ou la constitution mécanique.

N'avais-je donc pas raison de dire en commençant que chaque progrès des sciences s'affirme par des faits, des généralisations, des théories, et n'est-ce pas au progrès naturel de nos théories actuelles que je dois attribuer d'avoir vu dans cette question, non mieux, mais autre chose que mes devanciers? Aurait-on pu s'arrêter un seul instant à la pensée d'unir l'acide cyanhydrique aux hydracides, les éthers cyanhydriques aux hydracides et aux oxacides, si l'on n'avait

voulu continuer à voir dans le premier un acide véritable, et dans les seconds des éthers proprement dits?

Nous dirons donc que les éthers cyanhydriques, auxquels nous réserverons désormais le nom moins impropre de *nitriles*, obtenus par la méthode de Pelouze ou par celle de M. Dumas, semblent, suivant les expériences que l'on vient d'esquisser, se conduire comme des azotures à radicaux triatomiques, représentés par des formules telles que



où un groupe triatomique $(CH)'''$, $(C^2H^3)'''$, $(C^3H^5)'''$.... tient lieu des 3H dans AzH^3, de telle sorte que ces corps peuvent *à ce point de vue* être comparés à l'ammoniaque.

Je vais vous en donner une preuve frappante, et pour cela je prendrai celui de ces corps qui paraît le plus s'éloigner de l'ammoniaque par ses propriétés chimiques ordinaires. Voici dans un matras de l'acide cyanhydrique anhydre refroidi à 10°; je le sature par du gaz chlorhydrique bien sec; nous allons le voir, en un instant, si l'on prend certaines précautions, se transformer en une belle masse cristalline de chlorhydrate, que l'on croirait être, au premier abord, du sel ammoniac cristallisé confusément.

Et ce n'est point là une action chimique limite telle que celles qui se passent quand on mêle deux corps qui n'ont l'un pour l'autre qu'une faible affinité, par exemple, quand un sel, tel que le sulfate anhydre de soude, se dissout et s'hydrate dans l'eau. Ici la réaction est énergique. Au moment où le chlorhydrate se forme, il se fait assez de chaleur pour que la tem-

pérature de toute la masse s'élève notablement et que l'acide cyanhydrique en excès, refroidi d'abord à — 10°, bouille vivement dans le matras hermétiquement clos.

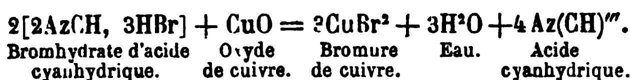
D'ailleurs, l'acide bromhydrique et mieux l'acide iodhydrique s'unissent au formonitrile avec plus de violence encore, et quand, au lieu de prendre l'acide cyanhydrique, on s'adresse à ses homologues, la réaction des hydracides sur ces derniers est si puissante que, même dans un matras à — 15°, on la modère à grand'peine, que l'hydracide est absorbé avec violence, comme par une solution concentrée d'ammoniaque, et que souvent la matière s'altère et brunit sous l'influence de la vive élévation de température.

Telle est donc notre première observation. Les nitriles, ou anciens éthers cyanhydriques, se conduisent vis-à-vis des hydracides à la façon de l'ammoniaque ou des amines.

Dans les corps ainsi formés, comme dans le sel ammoniac lui-même, l'hydracide et le nitrile sont-ils intimement liés et confondus, ou bien dans de tels rapports de position et d'attraction réciproques que l'on puisse, comme dans les sels ammoniacaux, faire aisément reparaître les corps générateurs? Nous dissocions facilement par la chaleur le sel ammoniac, nous séparons sans peine AzH^3,HCl en $AzH^3 + HCl$ au moyen des bases alcalines ou alcalino-terreuses: nous sommes donc jusqu'à un certain point en droit de considérer dans le chlorhydrate d'ammoniaque les deux groupements AzH^3 et HCl. Pouvons-nous considérer de même les combinaisons des nitriles avec les hydracides?

Oui; et l'on peut en donner aisément des preuves. Si sur du chlorhydrate de propionitrile on fait passer

un courant de gaz ammoniac sec, on obtient, dans le récipient refroidi qui termine l'appareil, un liquide qui n'est autre que le propionitrile primitif. La molécule AzC^3H^6Cl s'est donc ainsi dédoublée en $Az(C^3H^5)'''$ et HCl. Mais, ce qui est bien plus frappant, si l'on prend le composé que forme l'acide cyanhydrique avec l'acide bromhydrique, on peut y déplacer l'acide cyanhydrique par l'*oxyde de cuivre*, comme on déplace par les bases l'ammoniaque de ses sels. C'est ainsi que l'on a tout d'abord la réaction :



$$2[2AzCH,\ 3HBr] + CuO = 3CuBr^2 + 3H^2O + 4Az(CH)'''.$$

Bromhydrate d'acide cyanhydrique. — Oxyde de cuivre. — Bromure de cuivre. — Eau. — Acide cyanhydrique.

La comparaison de ces composés avec les sels ammoniacaux peut être poussée plus loin. La plupart subissent en effet, comme les sels ammoniacaux, la dissociation sous l'influence de la chaleur, non sans se détruire toutefois en partie plus profondément; plusieurs, tels que le chlorhydrate d'acide cyanhydrique, se dissocient complétement par le vide, qui les dédouble de la manière la plus nette en nitrile et hydracide; les dissolvants agissent dans le même sens. On voit donc qu'on ne saurait douter de l'existence, jusqu'à un certain point indépendante, du nitrile et de l'hydracide dans ces composés au même titre qu'on ne le pourrait faire de l'existence de l'hydracide et de l'ammoniaque dans les sels de cette dernière base.

J'ai une nouvelle preuve d'un tout autre ordre à donner de la ressemblance des nitriles avec l'ammoniaque. On sait que celle-ci se combine aux aldéhydes pour donner des corps qui tantôt cristallisent comme l'aldéhydate ordinaire d'ammoniaque, tantôt ne cristallisent pas comme l'aldéhydate propylique

et certains aldéhydates plus riches en carbone. Si l'acide cyanhydrique appartient au type Az R''', sans doute pourra-t-il se comporter vis-à-vis de l'aldéhyde comme Az H³ lui-même? C'est ce qu'a vérifié en effet l'expérience. Nous l'avons entreprise en commun avec mon honorable et respectable ami M. Maxwell Simp son, et nous avons obtenu par l'action directe à froid de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde ordinaire un corps bouillant presque en entier à 182°, qui n'est autre que l'aldéhydate prévu par la théorie. Il y a lieu de penser qu'une réaction analogue se passe entre les autres aldéhydes et les autres nitriles, car mes expériences m'ont amené à obtenir un corps analogue avec l'aldéhyde valérique et l'acide cyanhydrique.

On sait que M. Strecker et M. Wislicenus, en traitant par l'acide chlorhydrique un mélange d'eau, d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique, ont obtenu l'alanine et l'acide lactique; nous avons pensé que, dans ces expériences antérieures aux nôtres, la production de l'aldéhydate d'acide cyanhydrique précédait sans doute la réaction finale de ces auteurs, et nous sommes parvenus à le montrer en traitant l'aldéhydate de formonitrile par l'acide chlorhydrique aqueux qui donne immédiatement avec lui de l'acide lactique ordinaire.

Ainsi : combinaison directe des nitriles aux hydracides, souvent avec vive émission de chaleur; déplacement du nitrile de ces combinaisons par des bases telles que l'ammoniaque ou l'oxyde de cuivre; dissociation de ces combinaisons par la chaleur et par le vide; aldéhydates d'acide cyanhydrique : tous ces faits démontrent bien que ces prétendus *éthers cyanhydriques* appartiennent en realité au type Az R''' et sont analogues à l'ammoniaque et aux amines.

§ III

Les combinaisons des nitriles avec les hydracides sont-elles en tous points comparables aux sels ammoniacaux? et les nitriles sont-ils des amines à la façon de l'éthylamine par exemple?

Nous ne le pensons pas, et nous devons nous garder de généraliser trop hâtivement les observations précédentes. Remarquons en effet d'abord que les nitriles ne sont que très-difficilement aptes à s'unir aux oxacides tant minéraux qu'organiques. Si l'on mélange de l'acide acétique monohydraté à du formonitrile ou du propionitrile, quel que soit leur temps de contact, ils ne s'unissent pas à la température ordinaire; il faut arriver à une température de 200° pour arriver à lier leurs molécules : encore une grande masse du mélange échappe-t-elle à la réaction.

Si les nitriles avaient les fonctions chimiques de l'ammoniaque nous obtiendrions par l'action des oxacides, de l'acide acétique par exemple, sur ces corps de l'acétate de formonitrile, d'acétonitrile.... que la chaleur ou les bases pourraient dédoubler aisément en acide acétique et formonitrile ou acétonitrile. Il n'en est rien : les corps ainsi obtenus ne sont autres que des amides. Il se fait toujours une réaction analogue à celles qui suivent :



$$AzCH + C^2H^3O.OH = Az\begin{cases} CHO \\ C^2H^3O \\ H \end{cases}$$

Formonitrile. Acide acétique. Formo-acétamide.



ou $$AzC^2H^3 + C^2H^3O.OH = Az\begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{cases}$$

Acétonitrile. Acide acétique. Diacétamide.

Tel est le sens de l'action des acides; il se forme ensuite des amides plus complexes.

Une autre différence existe entre les composés que forment les hydracides en s'unissant aux nitriles et ceux qu'ils forment avec les amides. Tandis que les sels de ces dernières sont tous stables dans leurs divers dissolvants, et peuvent ainsi donner lieu aux doubles décompositions, les sels haloïdes des nitriles se dédoublent presque immédiatement par l'eau, l'alcool, le chloroforme même, et subissent une profonde transformation. On ne saurait donc les comparer à de véritables sels.

En troisième lieu, on n'a pu jusqu'ici unir les chlorhydrates des nitriles aux chlorures d'or ou de platine pour obtenir des sels doubles définis, comme on le fait pour les sels correspondants des amines.

Enfin l'union des nitriles aux iodures alcooliques quels que soient la température et le temps de contact, n'a pu être réalisée : autre différence profonde qui sépare les nitriles des amines tertiaires ou à radical triatomique dont ils ont cependant le type mécanique.

Ces observations nous paraissent montrer clairement qu'il faut distinguer avec soin pour chaque corps deux notions bien différentes, celle du *type* et celle de la *fonction*. La première de ces notions étant prise dans le sens le plus général s'indique symboliquement par la formule qui rappelle les relations interatomiques, la structure moléculaire, la constitution et, pour ainsi dire, les *clivages* des corps par radicaux ou groupes transportables d'une combinaison à l'autre; cette formule ne peut avoir d'autre prétention que celle de donner comme une équation de condition, fondée sur la loi de l'atomicité des éléments, qui nous fasse prévoir les réactions et les combinaisons *possibles* des

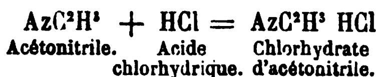
corps que l'on considère. La notion du type comporte donc jusqu'à un certain point l'indétermination. La notion de *fonction* est positive, et indépendante de celle du type considérée comme il vient d'être dit. L'hydrate de potasse, de cuivre, de tétréthylammonium ont même fonction vis-à-vis des acides, sans avoir même type; le propionitrile et la glycérylamine, qui ont même type, n'auraient pas même fonction. La fonction du corps implique l'ensemble de ses aptitudes chimiques générales, propriétés générales qui varieront d'ailleurs ensuite graduellement en passant d'un corps au corps analogue voisin. Il est donc très-important de se prémunir contre la confusion que l'on serait quelquefois tenté de faire des deux notions de type et de fonction, et l'on aurait commis, dans le cas qui nous occupe, une singulière erreur que de conclure de l'union des nitriles aux hydracides, et de leur type AzR''' à leur analogie de fonctions avec l'ammoniaque, et consécutivement à leur union avec les oxacides pour donner des sels, et avec les iodures alcooliques pour former des iodures d'ammonium.

Il résulte de tout ce qui précède que les nitriles sont des azotures à radical d'acide désoxygéné, dont le type répond au symbole $Az\,R'''$, mais dont les fonctions sont spécifiques tout en se rapprochant le plus de celles des amides. Les nitriles en diffèrent toutefois par l'existence de leur radical triatomique unique qui tend toujours à se saturer par un atome d'oxygène pour reproduire le radical d'acide, tandis que l'ensemble de la molécule passe ainsi à l'état d'amide.

§ IV.

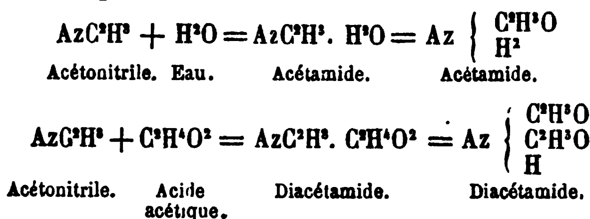
Si les combinaisons des nitriles aux hydracides ne sont pas de vrais sels, à quelle classe de corps correspondent-elles, et quelle est leur constitution?

Rapprochons de l'équation :



$$\underset{\text{Acétonitrile.}}{AzC^2H^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorhydrate d'acétonitrile.}}{AzC^2H^3\ HCl}$$

les deux équations suivantes :



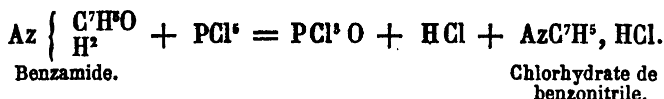
$$\underset{\text{Acétonitrile.}}{AzC^2H^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acétamide.}}{AzC^2H^3 . H^2O} = \underset{\text{Acétamide.}}{Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ H^2 \end{matrix} \right.}$$

$$\underset{\text{Acétonitrile.}}{AzC^2H^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Diacétamide.}}{AzC^2H^3 . C^2H^4O^2} = \underset{\text{Diacétamide.}}{Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix} \right.}$$

Ne vous semble-t-il pas que dans l'acétamide ou la diacétamide obtenues comme il vient d'être dit, les molécules H^2O ou $C^2H^4O^2$ sont venues s'unir à l'acétonitrile AzC^2H^3 au même titre que le fait l'acide chlorhydrique dans le chlorhydrate AzC^2H^3. HCl? Si les premiers de ces corps sont des amides, le chlorhydrate en question n'en est-il pas une aussi? n'est-il pas le représentant de l'acétamide dans laquelle l'eau est remplacée volume à volume par l'acide chlorhydrique?

S'il en est vraiment ainsi, si les composés haloïdes des nitriles correspondent aux amides, celles-ci doivent les reproduire, quant à OH on substituera Cl ou Br; c'est ce qui a lieu en effet. Gerhardt quelque temps avant sa mort (et ce fut son dernier travail qu'il ne put même compléter) avait traité la benzamide par le chlorure de phosphore et obtenu ainsi un composé

qu'il nomma chlorure de benzamyle auquel il donna la formule C^7H^6Az, Cl, mais qui n'est en réalité que le chlorhydrate de benzonitrile, car, traité par certaines bases ou par la chaleur, il se dédouble en benzonitrile et acide chlorhydrique. Le perchlorure de phosphore permet donc de remplacer dans la benzamide l'oxhydryle par le chlore comme il le fait pour les hydrates acides ou basiques. L'équation suivante exprime cette réaction :



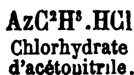
$$Az \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix} \right. + PCl^5 = PCl^3O + HCl + AzC^7H^5, HCl.$$

Benzamide. Chlorhydrate de benzonitrile.

Le même fait se répète avec les amides de la série grasse, et par conséquent les composés que j'ai obtenus par l'action directe des hydracides sur les nitriles correspondent aux amides, au même titre que les chlorures d'acides correspondent à ces acides eux-mêmes.

Remarquons encore, pour compléter l'analogie, que de la même manière que l'on obtient, en chauffant simplement diverses amides, l'eau et les nitriles qui leur correspondent (l'oxamide donne le cyanogène, la formamide donne l'acide cyanhydrique, la benzamide produit la benzonitrile), de même aussi la plupart des composés haloïdes des nitriles se dédoublent par la chaleur en hydracide et en nitrile.

Nous ne pouvons donc que rapprocher les corps tels que le chlorhydrate d'actétonitrile et l'acétamide ou la diacétamide qui ont même manière de se produire, même manière de se dédoubler, mêmes allures générales, et nous sommes amenés à représenter ces divers corps par des formules telles que



$AzC^2H^3.HCl$
Chlorhydrate d'acétonitrile.



$AzC^2H^3.H^2O$
Acétamide.



$AzC^2H^3.C^2H^4O^2$
Diacétamide.

sans accorder à cette notation une signification autre que celle qui découle de l'analogie que nous venons de montrer exister entre eux; de sorte que si nous réunissons les divers faits qui résultent des détails de nos recherches sur ce sujet, nous pouvons faire le tableau suivant :

AMIDES.	COMPOSÉS HALOÏDES DES NITRILES.
2 vol. $CHAz$ + 2 vol. H^2O. . . . Formiamide.	2 vol. $CHAz$ + 2 vol. HCl Chlorhydrate de formonitrile
4 vol. $CHAz$ + 6 vol. H^2O. . . . Hydrate de formonitrile.	4 vol. $CHAz$ + 6 vol. HBr Bromhydrate de formonitrile.
2 vol. C^2H^3Az + 2 vol. H^2O. . . Acétamide.	2 vol. C^2H^3Az + 2 vol. HCl Chlorhydrate d'acétonitrile.
4 vol. C^2H^3Az + 6 vol. H^2O Corps inconnu du type Oxyde d'ammonium.	4 vol. C^2H^3Az + 6 vol. HBr Bromhydrate d'acétonitrile,
4 vol. C^2H^3Az + 4 vol. H^2O + 2 vol. HCl Chlorhydrate d'acétamide,	
Etc....	Etc....

Le dernier de ces corps est bien propre à nous faire voir l'analogie que nous exposons. Strecker en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acétamide obtint le chlorhydrate d'acétamide. La formule de cette combinaison $(AzH^2.C^2H^3O)^2,HCl$ est celle d'un corps formé par l'union de


4 vol. C^2H^3Az + 4 vol. H^2O + 2 vol. HCl.

Si les composés obtenus par l'action des hydracides sur les nitriles répondent en effet aux amides dans lesquelles l'eau est remplacée volume à volume par l'hydracide, le bromhydrate correspondant au corps de Strecker sera formé de


4 vol. C^2H^3Az + 4 vol. HBr + 2 vol. HBr;

c'est ce qui a lieu en effet : le bromhydrate d'acéto-

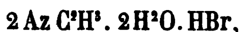
nitrile a bien la formule $(C^2H^3Az)^2,3HBr$, et la constitution de ces deux corps, de prime abord singuliers, bromhydrate d'acétonitrile et chlorhydrate d'acétamide, se confirme mutuellement et complète le rapprochement précédent.

Malgré toute l'importance que l'on attache aujourd'hui à la théorie de l'atomicité telle que nous l'appliquons pour représenter la constitution des corps, il est impossible de méconnaître le rapprochement des amides et des composés haloïdes des nitriles, et de se soustraire à ce fait général que dans la première de ces classes l'ensemble H^2O, $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^2$, etc... contenu dans les amides peut être volume à volume remplacé par HCl, HBr pour former les composés de la seconde classe, de telle sorte que ces derniers, qu'ils soient obtenus en partant des amides, comme l'avait déjà indiqué Gerhardt, ou en partant des nitriles comme on l'a fait dans ces recherches, correspondent par toutes leurs propriétés aux amides elles-mêmes. Il faut donc que dans les corps de cette seconde classe, HCl, HBr... remplissent le rôle de H^2O... dans les amides, non-seulement au point de vue d'une substitution volume à volume, mais aussi au point de vue du mode de saturation réciproque des éléments des deux portions (nitrile et eau; nitrile et hydracide) de la molécule; il faut que, par exemple, l'assemblage HBr joue dans le bromhydrate



$$2\,Az\,C^2H^3.\ 3\,HBr$$

le même rôle que H^2O dans le bromhydrate d'acétamide



$$2\,Az\,C^2H^3.\ 2\,H^2O.\,HBr,$$

et, par conséquent, il faut arriver à s'expliquer le remplacement total ou partiel de H^2O par HBr quand on passe de l'amide au composé haloïde correspondant

du nitrile, par le fait de la saturation incomplète des groupes HCl, HBr... par les éléments du nitrile auquel ils s'unissent. Cette saturation imparfaite paraît laisser à HCl, HBr... dans ces pseudo-sels du nitrile, une partie des liens ou plutôt des forces qui reliaient leurs atomes avant la combinaison et les constituaient à l'état libre et gazeux; quelle meilleure preuve en donner que celle de la dissociation complète du chlorhydrate de formonitrile en acide cyanhydrique et acide chlorhydrique par la simple action du vide à 10 degrés? L'hydracide, tout en saturant le noyau nitrile de la même manière que le fait l'eau dans l'amide correspondante, conserve dans ces composés, si je puis ainsi m'exprimer, une partie de son existence propre, et peut donc, quoique provenant de l'association de deux atomes monoatomiques, jouer, dans ces cas et dans les cas analogues, le rôle d'un élément diatomique, pour réunir en une seule et même molécule deux corps du type AzH^3 comme le ferait H^2O lui-même.

§ V.

Une dernière considération va nous amener tout naturellement à la seconde partie de ce travail, c'est-à-dire à l'étude des isomères des nitriles proprement dits, dont nous venons d'esquisser l'histoire générale. On a remarqué depuis longtemps que les nitriles sont susceptibles de se polymériser. Frankland et Kolbe ont découvert la cyanéthine $(AzC^3H^5)^3$ et Cloëz la cyaméthine $(AzC^2H^3)^3$. L'acide cyanhydrique est-il capable de polymérisation? On sait que cet acide subit quelquefois, souvent rapidement, une altération dite spontanée, qui le transforme en produits bruns-noi-

râtres qu'on a appelés *acide azulmique* ou *azulmine*. Gay-Lussac avait déjà remarqué que dans cette réaction il ne se fait pas de gaz, et comme d'un autre côté l'acide cyanhydrique est prétendu anhydre, il semblerait *à priori* que cette matière brune puisse être un polymère de CHAz, surtout si l'on se souvient qu'une substance d'aspect semblable, le *paracyanogène,* n'est autre qu'un polymère très-condensé du cyanogène. J'ai donc voulu savoir s'il ne serait pas possible d'obtenir des polymères de l'acide cyanhydrique, et si l'azulmine ne serait pas elle-même un mélange de ces polymères.

Comme il ne répugne pas davantage d'admettre un cyanhydrate qu'un chlorhydrate d'acide cyanhydrique, j'ai tenté de produire le premier, en traitant le cyanure de potassium soit sec, soit en solution alcoolique, par le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. Mais on n'obtient point ainsi de chlorure de potassium; seulement la liqueur alcoolique se charge d'une substance azotée d'une altérabilité extrême qui dégage de l'ammoniaque quand on l'évapore. J'ai essayé encore de faire réagir le même chlorhydrate d'acide cyanhydrique sur le cyanure d'argent sec. En chauffant légèrement ce mélange il se forme du chlorure d'argent, mais il ne se dégage que de l'acide cyanhydrique ordinaire. Chose remarquable, il n'en est pas ainsi si l'on fait sur ce même cyanure d'argent réagir non plus le chlorhydrate, mais l'iodhydrate d'acide cyanhydrique. Dans ce dernier cas, il ne se forme plus qu'une trace d'acide cyanhydrique, et l'on obtient une masse grise insoluble dans tous les dissolvants, très-stable et très-riche en carbone et en azote. Ces propriétés ont empêché de la bien étudier, mais la production corrélative d'iodure d'argent et l'absence de dégagement gazeux me

paraissent indiquer qu'elle ne saurait être autre chose qu'un polymère très-condensé de l'acide cyanhydrique ordinaire.

C'est ici le cas d'appeler l'attention sur les phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions, et sur l'insuffisance de nos théories actuelles, qui ne tenant pas compte, dans les équations qui les traduisent, de la chaleur, certes l'un des éléments les plus importants du problème chimique, ne sauraient nous donner la clef de ces réactions singulières, où nous sommes surpris de voir des corps à certains égards si comparables, tels que le chlore, le brome, l'iode ou les hydracides correspondants, et leurs composés, réagir souvent fort différemment et donner, comme dans le cas précédent, des différences dans les résultats observés que nous ne saurions aujourd'hui ni prévoir par analogie, ni même expliquer.

Quant à l'acide azulmique ou azulmine qui provient de l'altération dite spontanée de l'acide cyanhydrique, il ne résulte nullement d'une polymérisation de l'acide cyanhydrique. L'étude de cette substance a été l'écueil de tous les chimistes. Aussi ne s'attendra-t-on point, je pense, à trouver ici une solution complète de ce difficile problème; mais je crois que l'on peut en éclairer quelques parties.

L'altération de l'acide cyanhydrique n'est pas spontanée : quand il est pur, ce corps se conserve indéfiniment à l'air, en tube scellé et à la lumière. Deux conditions sont nécessaires pour qu'il s'altère, la présence d'un peu d'eau et celle *d'une trace de cyanure d'ammonium*. J'en ai donné ailleurs les preuves; je dirai seulement ici qu'il suffit d'ajouter ces deux corps en petite quantité à de l'acide resté inaltérable pour le voir se transformer rapidement. La présence de l'eau

se conçoit aisément dans l'acide réputé anhydre; celle du cyanure d'ammonium s'explique par l'observation que j'ai faite, que lorsqu'on dissout l'oxyde rouge de mercure dans l'acide cyanhydrique pour faire le cyanure de mercure qui sert à obtenir l'acide cyanhydrique, une partie du mercure est toujours réduite, si le mélange s'échauffe un peu, suivant l'équation :



$$(CAz)^2 Hg + 3H^2O = 2AzH^3 + Hg + CO + CO^2.$$

Il se forme donc de l'ammoniaque qui, en présence de l'acide cyanhydrique en excès et du cyanure de mercure, donne le sel double, assez stable



$$(CAz)^2Hg, (AzC\text{-}AzH^4)^2.$$

Celui-ci, lorsqu'on le décompose par les hydracides, donne du cyanure d'ammonium bouillant à 36 degrés, qui, entraîné par les vapeurs d'acide cyanhydrique en excès, transmet à ce corps son altérabilité dite spontanée.

Quelle est la nature de l'acide azulmique ainsi formé? Les auteurs en ont donné les formules en apparence les plus contradictoires. P. Boulay le représente par $C^8Az^4H^2$, Johnston par $C^8H^6Az^4O^2$, Delbrück par $C^4H^2Az^4O$, Pelouze et Richardson par $C^4H^4Az^4O^2$. Bien mieux, certains auteurs, Gay-Lussac par exemple, le disent en partie soluble dans l'eau, d'autres le disent insoluble. Voici la raison de cette dernière contradiction. Quand l'acide azulmique est récent, il est fortement imprégné d'ammoniaque qu'il dégage constamment, et sous cette influence une partie en est toujours soluble; quand il est très-ancien au contraire, la polymérisation des corps qui se sont formés est complète, et le résidu est neutre et insoluble dans l'eau.

Ayant observé ce fait, j'ai pris de l'acide cyanhydrique transformé depuis plus de dix ans, et j'ai constaté qu'il contenait 2 pour 100 environ de substances volatiles à 100 degrés, une partie soluble dans la potasse assez étendue, mais surtout une portion insoluble dans la potasse étendue, soluble dans les acides concentrés, et précipitable par l'eau; c'est cette portion principale précipitée et purifiée dans certaines conditions, que j'ai étudiée et analysée. Elle m'a donné des nombres qui satisfont bien à la formule $C^3Az^3H^3O$.

Nous serons donc frappés de ce fait que, sauf pour la formule du corps de Boulay, qui ne présente d'ailleurs aucun caractère de certitude (car l'analyse date de 1830 et a été faite par les procédés volumétriques et sur un corps impur), tous les chimistes qui se sont occupés de l'alzumine y ont trouvé de l'oxygène. Les formules varient, il est vrai, mais aussi les corps analysés n'avaient point été obtenus dans les mêmes conditions; c'est ainsi que l'azulmine de Pelouze et Richardson est celle que dépose une solution aqueuse de cyanogène. Mais en comparant attentivement les formules données aux diverses azulmines, nous avons été frappé des rapprochements suivants.

Le corps de Delbrück $C^4H^2Az^4O$ ne diffère que par H^2O en moins de celui analysé par Pelouze et Richardson $C^4H^4Az^4O^2$:



$$C^4H^2Az^4O + H^2O = C^4H^4Az^4O^2,$$

et celui-ci ne diffère à son tour du nôtre que par les éléments de l'acide cyanique :



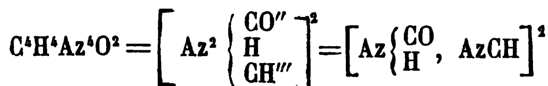
$$C^4H^4Az^4O^2 = C^3H^3Az^3O + CHAzO,$$

première observation qui montre que ces corps, loin

de s'exclure l'un l'autre, ont au contraire entre eux des rapports très-simples, et semblent se produire chacun suivant les circonstances.

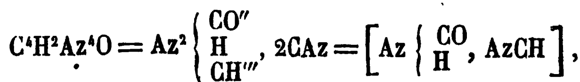
Mais bien plus, Delbrück a trouvé que le précipité formé par l'azotate d'argent dans la solution nitrique récente de l'acide azulmique que nous avons analysé contient 31,98 pour 100 d'argent. Or si l'on triple la formule brute $C^3H^3Az^3O$ que m'a donnée l'analyse de ce corps, la quantité d'argent pour 100 de l'azulmate monoargentique qui correspondrait à la formule $C^9H^9Az^9O^3$, serait de 31,15, nombre qui semble établir que le polymère probable du corps que j'ai analysé répond à cette dernière formule.

Pouvons-nous maintenant nous faire une idée de la constitution de ces divers corps? Je le crois. On a remarqué, en effet, que quand on les chauffe ils donnent de l'acide cyanhydrique, que sous l'influence du chlore ils produisent du chlorure de cyanogène; ils semblent donc contenir le groupement CHAz primitif. Si d'un autre côté on tient compte de ce fait que le composé de Pelouze diffère du nôtre par les éléments de l'acide cyanique ou de la carbimide COHAz, et qu'il revient à 2CHAz + 2COHAz, on voit que ce qu'il est le plus logique d'admettre, c'est que l'oxygène contenu dans ces composés appartienne à de la carbimide, de telle sorte que nous aurons pour le corps de Pelouze et Richardson la formule :



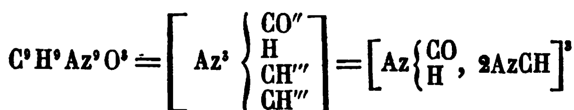
$$C^4H^4Az^4O^2 = \left[Az^2 \left\{ \begin{matrix} CO'' \\ H \\ CH''' \end{matrix} \right. \right]^2 = \left[Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right. , \ AzCH \right]^2$$

pour celui de Delbrück,

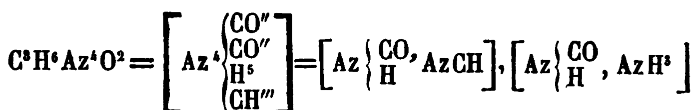


$$C^4H^2Az^4O = Az^2 \left\{ \begin{matrix} CO'' \\ H \\ CH''' \end{matrix} \right. , 2CAz = \left[Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right. , AzCH \right],$$

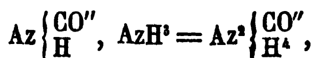
pour le nôtre,



enfin, pour celui de Johnston,



Toutes ces formules, au premier abord si contradictoires, se contrôlent et concordent dans cette théorie. D'ailleurs, connaissant l'analogie de CHAz avec AzH^3, personne ne s'étonnera maintenant de lui en voir jouer le rôle, de sorte qu'en réalité, de la même manière qu'on a l'urée ordinaire :



on a aussi des urées azulmiques telles que :



qui ne sont autres que les acides azulmiques ou azulmines des divers auteurs.

De cette constitution dérive la facile polymérisation de ce corps par l'azote à la manière des cyanures et des cyanates, et la possibilité, comme il arrive pour les urées elles-mêmes, d'en obtenir des combinaisons avec les acides et avec les bases, en même temps que d'en faire des doubles composés mercuriques et argentiques, conséquences théoriques de la constitution que nous leur attribuons, et que l'expérience a déjà vérifiées.

DEUXIÈME PARTIE.

Des nitriles isomères ou carbylamines.

§ I.

Dans tout ce qui précède pour établir la constitution et nous expliquer les propriétés des nitriles proprement dits, nous n'avons eu à considérer que la saturation de l'azote par un ensemble triatomique tel que CH, C^2H^3, C^3H^5, etc.... Mais nous ne nous sommes nullement préoccupé de ce groupement en lui-même. Et c'est ici que nous allons bien voir l'utilité de ces théories qui nous permettent, comme on le fait souvent dans les problèmes mathématiques, de mettre d'abord de côté sous la forme d'une indéterminée le symbole de cet ensemble trivalent, puis de le reprendre, de le disséquer à son tour, si je puis ainsi dire, et d'en faire ressortir des conséquences importantes qu'il nous eût été impossible, non point de rencontrer par hasard sans doute, mais de généraliser, de développer et d'expliquer il y a quelques années à peine.

Quel est donc la constitution de ces groupes CH, C^2H^3, C^3H^5...? Devons-nous admettre que les atomes de carbone y forment une chaîne continue, c'est-à-dire que dans la plupart des réactions de ces corps nous obtiendrons des dérivés contenant réunis tous leurs atomes de carbone, de telle sorte que nous pourrons toujours considérer dans chacun de ces dérivés le noyau primitif? Devons-nous admettre qu'il peut ne point en être ainsi pour certains de ces nitriles? Pouvons-nous nous rendre compte d'une manière précise des relations de l'azote avec les divers atomes qui

entrent dans ce groupe trivalent, ou, pour laisser ce langage convenu, pouvons-nous donner de ces corps des formules figurées qui nous permettent de représenter leurs pro priétés les plus délicates, et nous en fassent prévoir les isoméries? Devons-nous pour le plus simple d'entre eux, l'acide cyanhydrique, que je prends le premier comme exemple, adopter la formule Az (CH) ou la formule $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$, et pour les cyanures métalliques AzCR′ ou $Az\left\{\begin{matrix}C\\R'\end{matrix}\right.$, et par conséquent adopter pour les vrais homologues du formonitrile des formules telles que $Az\,(C\text{-}CH^3)$; $Az\,(C\text{-}C^2H^5)$..., ou bien telles que $Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right.$; $Az\left\{\begin{matrix}C\\C^2H^5\end{matrix}\right.$...? Si comme le montrent les réactions générales des nitriles proprement dits, qui nous donnent toujours des acides contenant tous leurs atomes de carbone, si nous admettons pour ces nitriles les premières de ces formules, pouvons-nous obtenir des nitriles qui auraient la constitution et les propriétés exprimées par les secondes?

Commençons tout d'abord par le premier et le plus simple de ces corps, l'acide cyanhydrique. Sa constitution est-elle exprimée par le symbole AzCH ou par celui-ci, $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$, et en tout cas, peut-il y avoir deux isomères de cet acide important répondant à ces deux formules, isomères d'où résulteraient sans doute deux espèces de cyanures?

Une observation complétement inattendue et qui a été le premier pas fait dans la découverte des nouveaux nitriles était bien propre à donner des doutes sur la constitution de certains cyanures. Voulant me procurer du cyanure d'éthyle en bonne quantité, et

par une méthode que je croyais devoir me donner un résultat assuré, je traitai tout naturellement le cyanure d'argent par l'iodure d'éthyle. Mais j'observai qu'au lieu de la double décomposition à laquelle je m'attendais, il se formait un composé double ayant la formule CAzAg, C^4H^5Az, qu'on pouvait séparer par l'eau de l'iodure d'argent auquel il était mélangé. Lorsqu'on le distillait, on obtenait vers 160° une liqueur incolore, d'une odeur affreuse, et d'une altérabilité paraissant indéfinie, car pendant plusieurs mois, même après avoir subi 10 à 12 distillations fractionnées, elle déposait encore une résine brune. Je poursuivis cette étude, malgré le dégoût qu'elle était bien faite pour inspirer, et je parvins à obtenir, après diverses purifications, un liquide qui à l'analyse me donna les nombres du cyanure d'éthyle.

Ce liquide toutefois ne pouvait être confondu avec le propionitrile que j'avais obtenu parfaitement pur. Il bouillait en effet à 18° plus bas que lui, et s'unissait avec la plus grande violence aux acides tant oxygénés qu'hydrogénés; il surnageait à l'eau, mais il suffisait d'acidifier légèrement celle-ci pour faire disparaître l'huile insoluble et son odeur repoussante, et quand on évaporait cette solution, on obtenait une belle cristallisation d'un sel d'où les alcalis chassaient non plus le liquide primitif, mais de l'éthylamine. L'isomérie de ce corps avec le propionitrile ne pouvait donc laisser de doutes.

Je fis les mêmes remarques avec le composé méthylique correspondant.

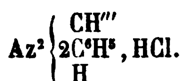
Je ne puis que faire ici rapidement l'historique de cette découverte[1], et dire que M. E. Meyer en Allemagne,

1. Voyez pour plus de renseignements mon mémoire complet *Annales de chimie et de physique*, 4ᵉ série, t. XVII, p. 204 et 206.

M. Schlagdenhauffen en France, avaient obtenu quelques années auparavant le même cyanure d'éthyle, et l'avaient confondu avec le propionitrile ordinaire, quoique le premier eût parfaitement observé l'éthylamine et recherché et noté l'acide formique qui en est la conséquence. On était si loin de s'attendre à une isomérie des nitriles connus, on les considérait à un point de vue si absolument erroné, on les connaissait, pour la plupart, avant ces travaux, dans un état de pureté si imparfaite, que plusieurs observateurs très-distingués avaient tenu entre leurs mains les nouveaux isomères sans avoir songé même à une isomérie. C'est ainsi qu'avant même Meyer et Schlagdenhauffen, déjà en 1857, MM. Cahours et Hoffmann avaient essayé de préparer le cyanure d'allyle par le cyanure d'argent et l'iodure d'allyle, et obtenu un produit impur, dont ils ne poursuivirent pas l'étude; ce produit contenait l'allylcarbylamine. Plus tard en effet Liecke en 1859 revint sur ce cyanure et prépara par la même réaction un corps ayant la composition $C^6H^5.CAz$, bouillant de 96° à 106°, d'une odeur très-pénible, qui lui donna par la potasse *des gaz alcalins et de l'acide formique.* C'était donc bien l'allylcarbylamine, mais il attribua à l'allyle la singularité des réactions qu'il observait, et crut avoir affaire au cyanure d'allyle ordinaire; il n'en était rien, et Claus qui prépara le vrai cyanure d'allyle en 1864 en obtint bien par la potasse de l'acide crotonique et de l'ammoniaque.

L'isomérie des nitriles qui se forment quand on traite le cyanure d'argent par les iodures alcooliques, isomérie que j'avais annoncée en 1866, fut confirmée l'année suivante par A. W. Hoffmann et généralisée aussi par lui dans la série aromatique. La première méthode qu'il publia pour obtenir ces corps, différait essentiel-

lement de la mienne. On savait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe le chloroforme avec l'ammoniaque il se dégage de l'acide cyanhydrique, et M. Hoffmann avait déjà remarqué en 1860 que le chloroforme et l'aniline portés à 180° donnent un composé ayant la formule



Voulant en 1867 montrer dans ses leçons la formation de l'acide cyanhydrique par l'ammoniaque et le chloroforme, il eut l'idée d'aider la réaction en ajoutant un peu de potasse pour fixer à chaque instant l'acide cyanhydrique qui se forme et hâter ainsi sa production; il observa en effet dans ces conditions la production abondante de cyanure alcalin; puis, répétant cette même expérience en remplaçant l'ammoniaque par l'aniline, il obtint une vive réaction qui lui donna une huile douée d'une saveur très-amère, d'odeur repoussante, qui était le nouveau cyanure de phényle, isomère du benzonitrile connu, car il se dédoublait sous l'influence des acides et de l'eau en acide formique et aniline.

La production de ce cyanure, que nous nommerions phénylcarbylamine, est évidemment précédée de celle du corps $Az^2\left\{\begin{matrix}CH\\2C^6H^5\\H\end{matrix}\right., HCl$, dont nous parlons plus haut, et l'on comprend que la potasse le décompose suivant l'équation



Phénylamine. Phénylcarbylamine.

En remplaçant l'aniline par la toluidine et les bases aromatiques analogues, ou par les amines de la série grasse telles que l'éthylamine, l'amylamine, etc., on obtient les autres cyanures isomères; mais ce procédé ne donne en réalité dans la série grasse que des traces des nouveaux nitriles quand on emploie la méthylamine et ses homologues supérieurs.

Aussi doit-on de préférence, pour obtenir ces corps, employer, comme je l'ai fait, les iodures alcooliques et le cyanure d'argent[1]. Toutefois j'ai dû modifier mon premier procédé consistant à soumettre directement à la chaleur les sels doubles formés par l'union du nitrile au cyanure d'argent, distillation qui ne donnait que des produits très-impurs et en faible quantité. J'ai songé à décomposer par le cyanure de potassium les cyanures doubles ainsi formés par l'action du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques. On obtient alors nettement les nouveaux corps. Le cyanure de potassium forme avec le cyanure d'argent le composé CKAz, CAgAz, suivant une équation telle que la suivante :



$$C^3H^5Az, CAgAz + CKAz = CAgAz, CKAz + C^3H^5Az.$$

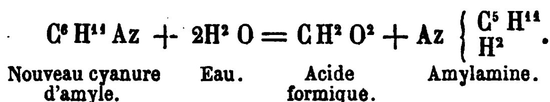
Combinaison double de carbylamine et d'argent.	Cyanure de potassium.	Cyanure double d'argent et de potassium.	Carbylamine.

La carbylamine étant mise ainsi en liberté, on n'a plus qu'à la distiller avec de l'eau au-dessus de laquelle elle vient surnager dans un état de pureté presque absolue. On en obtient ainsi, à très-peu près, la quantité théorique.

1. J'ai observé aussi en 1867 qu'il existe une certaine quantité des nouveaux cyanures dans le produit brut que l'on obtient quand on distille les sulfo-alcoolates avec le cyanure de potassium, pour la préparation des anciens nitriles, par la méthode de Pelouze.

§ II

Dans tous les cas, qu'on les ait préparés par l'une ou l'autre de ces méthodes, les nouveaux cyanures sont caractérisés par cette réaction fondamentale que, lorsqu'on les hydrate, ils se dédoublent toujours en deux parties, dont l'une, l'acide formique, est constante et contient un des atomes de carbone, et dont l'autre est la monamine du radical alcoolique que l'on avait fait entrer en combinaison avec le cyanogène. C'est ainsi que le cyanure obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent donne de l'acide formique et l'éthylamine, et que celui que l'on produit par l'iodure d'amyle et le cyanure d'argent donne de l'acide formique et de l'amylamine suivant l'équation



$$C^6 H^{11} Az + 2H^2 O = C H^2 O^2 + Az \left\{ \begin{matrix} C^5 H^{11} \\ H^2 \end{matrix} \right. .$$

Nouveau cyanure d'amyle. — Eau. — Acide formique. — Amylamine.

L'atome de carbone, apporté par le cyanure argentique, est donc, dans ces corps, séparé de ceux qui entrent dans le radical alcoolique, car lors de la dislocation de la molécule il se sépare toujours seul à l'état d'acide formique. Aussi n'hésitai-je pas dès l'abord à donner à ces corps la formule générale $Az \left\{ \begin{matrix} C \\ R' \end{matrix} \right.$ (où R indique un radical alcoolique quelconque), voulant exprimer ainsi la particularité caractéristique de cet atome de carbone.

Le nom de *carbylamines* que j'ai adopté pour cette classe de corps est destiné à rappeler à la fois l'existence de cet atome remarquable de carbone, et la pro-

priété de tous ces composés de s'unir directement et violemment aux hydracides et aux oxacides.

Mais dès lors le cyanure d'argent est-il bien



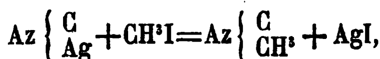
$$Az\ (C.Ag)'''$$

et non point



$$Az\left\{\begin{matrix}C\\Ag\end{matrix}\right. ?$$

Et si le cyanure de potassium donne par l'iodure d'éthyle, comme je m'en suis assuré, du propionitrile ordinaire $Az\ (C.C^2H^5)'''$, tandis que le cyanure d'argent produit l'éthylcarbylamine $Az\left\{\begin{matrix}C\\C^2H^5\end{matrix}\right.$, ce cyanure argentique n'aurait-il pas la seconde des deux constitutions précédentes, et ne doit-on pas expliquer la production des carbylamines par la substitution directe d'un radical alcoolique à Ag dans le cyanure d'argent qui aurait alors la constitution spéciale $Az\left\{\begin{matrix}C''\\Ag\end{matrix}\right.$? La réaction qui donne lieu aux nouveaux isomères se passerait-elle suivant une équation telle que la suivante :



$$Az\left\{\begin{matrix}C\\Ag\end{matrix}\right. + CH^3I = Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right. + AgI,$$

où le radical CH^3 viendrait se substituer à l'argent atome à atome et place à place?

Il n'en est rien; et j'ai mis le plus grand soin à m'assurer que la constitution du cyanure d'argent, comme celle du cyanure de potassium et de tous les cyanures métalliques en général, est toujours exprimée par la formule $Az\ (CR)'''$. Je ne puis rapporter ici toutes les expériences que j'ai entreprises. Je dirai seulement que toujours l'acide cyanhydrique retiré du cyanure d'argent par les procédés les plus variés a été trouvé identique au formonitrile ordinaire obtenu

avec le cyanure de mercure, de potassium, d'ammonium, le cyanure jaune, etc., et que l'on ne saurait expliquer la réaction qui donne lieu aux carbylamines en attribuant au cyanure d'argent une constitution différente de celle de tous les autres cyanures. Il faut rapporter la singulière anomalie à laquelle donne lieu ce corps à l'énergie de son action chimique et attribuer le changement isomérique observé aux phénomènes thermochimiques qui accompagnent la réaction, et qui modifient profondément la constitution du composé qui se forme. Ce fait montre encore une fois l'insuffisance de nos théories actuelles, et la prudence avec laquelle nous devons conclure de la constitution des corps obtenus par substitution à celle des corps primitifs qui ont subi cette substitution.

S'il existe deux classes de nitriles isomères représentés par des formules telles que :



$$Az\,(C.\,CH^3)''' \quad \text{et} \quad Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3, \end{matrix} \right.$$

Acétonitrile. Méthylcarbylamine.

existe-t-il aussi deux acides cyanhydriques :



$$Az\,(CH)''' \quad \text{et} \quad Az \left\{ \begin{matrix} C \\ H, \end{matrix} \right.$$

et dans tous les cas, à laquelle de ces classes appartient l'acide cyanhydrique connu?

Je pense qu'on n'hésitera pas à considérer avec moi l'acide cyanhydrique ordinaire comme appartenant à la classe des anciens nitriles d'après les considérations suivantes.

Comme les nitriles proprement dits, l'acide cyanhydrique s'unit avec une certaine difficulté aux hydracides, et contracte avec eux des combinaisons faibles

qui se défont sous l'influence de la chaleur et du vide.

Comme eux, il ne contracte pas de combinaison avec les oxacides minéraux; comme eux, il donne à 200° seulement des amides secondaires avec les oxacides organiques.

Comme eux, il ne s'unit pas aux iodures alcooliques.

Comme eux enfin, il s'oxyde difficilement.

Au contraire les carbylamines se combinent violemment aux hydracides et aux oxacides minéraux; elles enlèvent l'eau aux oxacides organiques, même à la température ordinaire, pour se transformer en amides, tandis que ces acides eux-mêmes deviennent anhydres dans certaines conditions; elles contractent combinaison avec les iodures alcooliques; enfin elles s'oxydent le plus souvent avec une grande énergie.

Peut-il y avoir deux acides cyanhydriques? On est en droit d'en douter. Dans l'hypothèse, en effet, qu'il pût exister les deux corps Az $(CH)'''$ (nitrile ordinaire) et $Az\left\{\begin{matrix}C\\H\end{matrix}\right.$ (carbylamine), le premier, en tant que nitrile, serait caractérisé en ce que par son hydratation il donnerait le sel ammoniacal de l'acide gras correspondant à tout son carbone, c'est-à-dire du formiate d'ammoniaque; le second, en tant que carbylamine devrait donner de l'acide formique et la monamine du radical H, c'est-à-dire de l'ammoniaque. Les corps produits par l'hydratation de ces deux acides cyanhydriques se confondraient donc dans ce cas particulier.

Il semble donc que les deux séries de nitriles doivent avoir leur premier terme commun qui leur sert comme de point de raccordement.

D'ailleurs, comme nous l'avons déjà rapporté plus

haut, à propos de la constitution du cyanure d'argent, toutes les expériences tentées pour obtenir un nouvel acide cyanhydrique nous ont toujours fait retomber sur l'acide connu[1].

§ III.

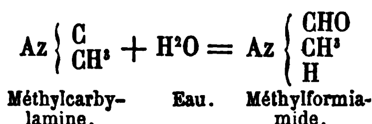
Les carbylamines que j'ai obtenues et étudiées sont : la méthylcarbylamine, l'éthylcarbylamine, l'isopropylcarbylamine, et la butylcarbylamine. M. W. Hofmann a préparé et décrit l'amylcarbylamine et la phénylcarbylamine, et l'on avait, depuis 1859, l'allylcarbylamine obtenue par M. Liecke, mais que l'on confondait avec le crotonitrile.

Ce n'est point ici le lieu de décrire en particulier chacun de ces corps ; je renvoie aux mémoires originaux. Je me bornerai à donner des preuves plus complètes de la constitution $Az\left\{\begin{matrix}C''\\R'\end{matrix}\right.$ que j'attribue à ces corps, et les propriétés générales et caractéristiques qui leur sont communes.

Les carbylamines s'unissent aux hydracides et aux oxacides ; ces combinaisons conduisent à regarder ces corps comme comparables à l'ammoniaque AzH^3 et excluent la possibilité d'y considérer le carbone comme tétra-atomique, sinon dans une molécule telle que $Az^{v}\left\{\begin{matrix}C^{iv}\\CH^3\end{matrix}\right.$ l'azote serait saturé, ce qui ne peut être d'après les combinaisons que je rappelle. Il faut donc que le carbone y soit diatomique, et leur symbole général devient $Az'''\left\{\begin{matrix}C''\\R'\end{matrix}\right.$, répondant à $Az\left\{\begin{matrix}H^2\\H\end{matrix}\right.$.

1. Voir les expériences en détail, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVII.

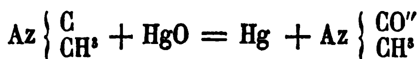
Traités par une quantité d'eau insuffisante, les carbylamines donnent des formiamides; c'est ainsi que l'on a :



$$Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right. + H^2O = Az\left\{\begin{matrix}CHO\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$$

L'existence des formiamides ainsi produites prouve bien, d'une manière indiscutable, dans quels rapports sont avec l'azote le carbone provenant du cyanogène et celui du radical alcoolique.

Enfin, par leur oxydation, les carbylamines reproduisent, entre autres corps, les éthers cyaniques de M. Wurtz, qui ne sont autre chose que des carbimides[1]. C'est ainsi que l'on a :



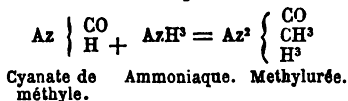
$$Az\left\{\begin{matrix}C\\CH^3\end{matrix}\right. + HgO = Hg + Az\left\{\begin{matrix}CO''\\CH^3\end{matrix}\right.$$

nouvelle preuve et de la diatomicité de l'atome de carbone inscrit isolément dans nos formules, et de la constitution de ces corps intéressants qui nous paraît ainsi parfaitement établie.

Quelles sont les propriétés générales de cette classe de corps ?

1° — Les carbylamines sont des nitriles, on ne peut en douter, non-seulement en ce qu'ils diffèrent d'un formiate d'amine par perte de deux molécules d'eau comme les nitriles diffèrent des sels ammoniacaux

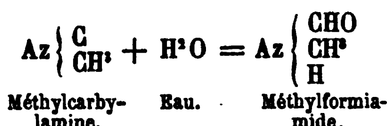
1. Que les éthers cyaniques de M. Wurtz soient des carbimides, on ne saurait plus aujourd'hui le mettre en doute. En effet, par l'ammoniaque, à froid, ces corps donnent des urées composées :



$$Az\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\CH^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

et par la potasse de l'acide carbonique et une amine : ce qui prouve bien leur rôle d'amides carboniques.

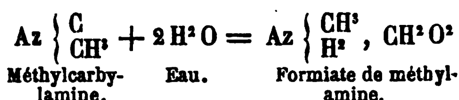
par la même quantité d'eau, mais surtout parce que par leur hydratation ménagée ils peuvent, à la manière des nitriles proprement dits, se transformer successivement *en deux phases* en absorbant à chaque fois une molécule d'eau, et donner ainsi une amide, puis un sel d'amine. L'on a, par exemple, avec la méthylcarbylamine



$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + H^2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CH^3 \\ H \end{matrix} \right.$$

Méthylcarbylamine. Eau. Méthylformiamide.

et

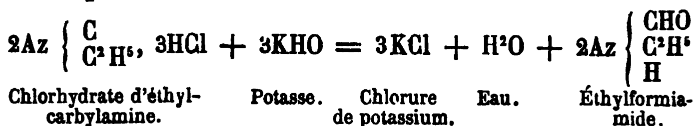


$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2H^2O = Az \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \end{matrix} \right. , CH^2O^2$$

Méthylcarbylamine. Eau. Formiate de méthylamine.

La première de ces réactions nous montre clairement dans quels rapports étaient avec l'azote le carbone provenant du cyanogène et celui qui appartient au radical alcoolique de la carbylamine.

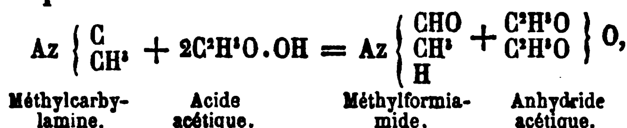
2° — Les carbylamines sont aptes à s'unir aux hydracides et aux oxacides minéraux. Leur combinaison avec ces corps se fait de la manière la plus violente, et il est difficile de la modérer, tandis qu'il est souvent malaisé de la provoquer avec les nitriles anciennement connus. Les corps qui résultent de l'union des hydracides aux carbylamines sont toutefois d'une extrême altérabilité, et peuvent, à la façon des chlorures d'acides, faire la double décomposition avec l'eau, surtout sous l'influence des bases solubles, pour donner des formiamides correspondantes. C'est ainsi que l'on a :



$$2Az \left\{ \begin{matrix} C \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. , 3HCl + 3KHO = 3KCl + H^2O + 2Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$

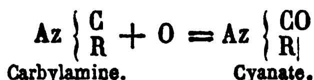
Chlorhydrate d'éthylcarbylamine. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Éthylformiamide.

3° — Ces corps, en présence des acides, sont tellement aptes à former des amides en s'hydratant, que même à froid ils s'emparent d'une molécule d'eau aux dépens des acides organiques monohydratés, qu'ils transforment ainsi en anhydrides. On a par exemple :



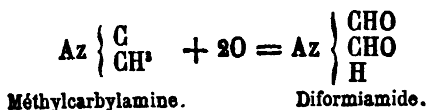
réaction inattendue, et bien propre à nous montrer l'énergie chimique de ces singuliers nitriles, et leur profonde différence avec les anciens, qui ne s'unissent qu'à 200° à la molécule tout entière des mêmes acides.

4° — Sous l'influence des corps tels que les oxydes de mercure ou d'argent, capables de céder leur oxygène à faible température, les carbylamines sont oxydées, mais avec une telle violence, qu'il m'a été longtemps impossible d'éviter les explosions, et la transformation instantanée de la substance en produits résinoïdes. Quand on opère avec certaines précautions, par exemple en étendant beaucoup les carbylamines dans un dissolvant inactif bien exempt d'eau, on parvient à les transformer en corps oxydés, souvent fort complexes, mais parmi lesquels j'ai pu m'assurer toujours qu'il existe le cyanate : celui-ci ne diffère de la carbylamine que par l'addition d'un atome d'oxygène. De sorte que la réaction primitive des oxydants est exprimée par l'équation très-simple :



Il se forme en même temps des corps à poids molé-

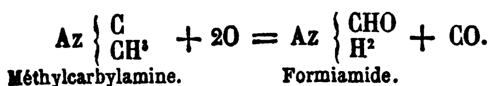
culaire élevé, mais fort bien cristallisés, qui dérivent de l'union de ce cyanate (ou plutôt du cyanurate dans lequel celui-ci se transforme aisément) aux formiamides. On comprend en effet que l'on puisse avoir par une oxydation plus avancée que la précédente :



$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CHO \\ H \end{matrix} \right.$$

Méthylcarbylamine. Diformiamide.

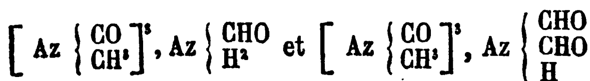
ou encore, si la température vient à s'élever un peu :



$$Az \left\{ \begin{matrix} C \\ CH^3 \end{matrix} \right. + 2O = Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ H^2 \end{matrix} \right. + CO.$$

Méthylcarbylamine. Formiamide.

Les formiamides à leur tour s'unissent au cyanurate et donnent avec la méthylcarbylamine les corps :



$$\left[Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix} \right. \right]^3, Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ H^2 \end{matrix} \right. \text{ et } \left[Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix} \right. \right]^3, Az \left\{ \begin{matrix} CHO \\ CHO \\ H \end{matrix} \right.$$

Avec l'éthylcarbylamine on a obtenu des corps analogues, mais plus complexes encore.

5° — Je rappelle seulement ici les caractères organoleptiques des carbylamines ; les étudier a été une pénible charge non-seulement pour moi, mais pour tous ceux qui ont bien voulu, si longtemps, supporter une partie des désagréments que donne le maniement de ces corps. Leur odeur est en effet tenace et des plus repoussantes, surtout quand ils ne sont pas parfaitement purs. Ils produisent alors presque immédiatement des nausées et le plus profond dégoût. On peut constater avec eux un phénomène au premier abord singulier si l'on ne se rappelle qu'il ne faut point confondre, comme nous le faisons le plus souvent pour les vapeurs, les sensations de l'odorat avec celles de la saveur perçue dans la gorge. Parfaitement purs en

effet, l'odeur de ces corps est agréable, éthérée et un peu piquante, elle rappelle parfaitement celle des nitriles anciens; mais, arrivée à l'arrière-gorge, la bouffée de vapeurs produit, quelques fractions de seconde après, un sentiment insupportable d'amertume et de dégoût.

§ IV.

Les carbylamines sont, comme les nitriles proprement dits, susceptibles de se polymériser. Quand on chauffe en tube scellé à 200° pendant quelques heures l'éthylcarbylamine, la méthylcarbylamine, et qu'on soumet ensuite le contenu du tube à la distillation, on observe que la majeure partie du corps n'a point changé de nature; mais vers la fin le thermomètre s'élève rapidement, des stries huileuses se produisent sur la paroi du ballon et il se fait une violente explosion. Si l'on veut bien remarquer que la carbylamine ainsi chauffée en tube fermé s'est à peine colorée en jaune, sans déposer aucun corps, ni émettre aucun gaz, il est impossible de se soustraire à cette conséquence que le corps explosif qui se forme ainsi a la même composition que la carbylamine primitive, et par conséquent est un isomère, ou plutôt un polymère, qui par sa détente produit les explosions dangereuses qui nous ont empêché de continuer cette étude déjà si pénible à tant d'égards.

§ V.

Il nous reste à nous occuper de l'isomérie sans condensation des carbylamines. Si l'on prend un nitrile

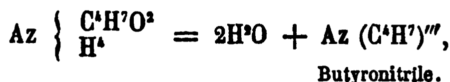
quelconque tel que celui que représente la formule brute



$$AzC^4H^7,$$

si l'on part de l'idée de M. Dumas sur la génération des nitriles par enlèvement de 2 molécules d'eau à un sel ammoniacal à acide gras, et si on la généralise en admettant le même mode de déshydratation pour les sels d'amides, on conçoit que l'on pourra arriver à obtenir quatre nitriles ayant la formule précédente AzC^4H^7, en prenant quatre routes différentes.

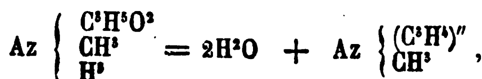
Par la déshydratation du butyrate d'ammoniaque on aura :



$$Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^7O^2 \\ H^4 \end{matrix} \right. = 2H^2O + Az\,(C^4H^7)''',$$

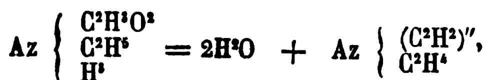
Butyronitrile.

par celle du propionate de méthylamine,



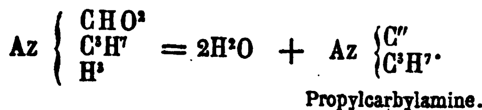
$$Az \left\{ \begin{matrix} C^3H^5O^2 \\ CH^3 \\ H^3 \end{matrix} \right. = 2H^2O + Az \left\{ \begin{matrix} (C^3H^4)'' \\ CH^3 \end{matrix} \right. ,$$

par celle de l'acétate d'éthylamine,



$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right. = 2H^2O + Az \left\{ \begin{matrix} (C^2H^2)'', \\ C^2H^4 \end{matrix} \right.$$

enfin par celle du formiate de propylamine on aura :



$$Az \left\{ \begin{matrix} CHO^2 \\ C^3H^7 \\ H^3 \end{matrix} \right. = 2H^2O + Az \left\{ \begin{matrix} C'' \\ C^3H^7. \end{matrix} \right.$$

Propylcarbylamine.

On connaît le premier et le dernier de ces composés, le butyronitrile et la propylcarbylamine ; on n'a pu encore produire les intermédiaires, mais on voit que, tout en conservant le type ammoniaque et le rôle de nitriles, tous ces corps sont des isomères diversi-

fiés chacun par la manière dont l'azote est saturé par des radicaux spéciaux.

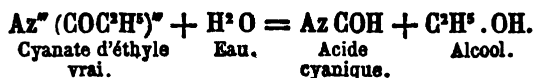
Mais si l'on prend un de ces radicaux en particulier, par exemple le propyle C^3H^7, qui entre dans le dernier des corps précédents, on comprend que ce propyle puisse à son tour, subissant des isoméries (propyle vrai et isopropyle), puisse dans un corps déjà différent en tant que carbylamine du butyronitrile ordinaire, introduire une isomérie de seconde main, une isomérie de second ordre qui cette fois laisse à la molécule, propylcarbylamine, sa constitution générale, mais modifie isomériquement l'un de ses membres ou radicaux constituants. C'est ce que j'ai pu réaliser en effet en faisant l'isopropylcarbylamine, qui doit donner théoriquement par son hydratation en tant que carbylamine propylique de l'acide formique, et une amine propylique, et en tant qu'isopropyle-carbylamine de l'isopropylamine. C'est ce que l'expérience n'a pas manqué de vérifier.

§ VI.

Si maintenant, en terminant, nous rapprochons les composés dérivés de l'acide cyanhydrique et des cyanures de ceux qui dérivent de l'acide cyanique et des chlorures de cyanogène, nous trouverons deux séries parallèles que j'inscris ici en représentant par R un radical alcoolique monatomique quelconque :

$Az'''(C.R)'''$ Nitriles de Pelouze et de Dumas.	$Az''' \left\{ \begin{matrix} C'' \\ R' \end{matrix} \right.$ Carbylamines.
$Az'''(COR)'''$ Cyanates de Cloëz.	$Az''' \left\{ \begin{matrix} CO'' \\ R \end{matrix} \right.$ Cyanates de Wurtz.

Dans les nitriles de Pelouze, comme dans les cyanates de Cloëz, l'azote est saturé par un groupe unique triatomique, avec cette différence, toutefois, que dans ces derniers le carbone du radical alcoolique R n'est qu'indirectement en union par l'oxygène avec le carbone d'origine cyanogénique, ce qui permet à ces corps, sous l'influence des acides et de l'eau, par exemple, de se dédoubler suivant une équation telle que :



$$Az'''(COC^2H^5)''' + H^2O = Az\,COH + C^2H^5.OH.$$

Cyanate d'éthyle vrai. — Eau. — Acide cyanique. — Alcool.

Dans les carbylamines, et dans les cyanates de M. Wurtz, l'azote est saturé par deux radicaux distincts, C et R, CO et R, et ces corps se correspondent parfaitement, car j'ai pu passer des premiers aux seconds par leur oxydation directe à froid, qui nous a montré, comme on l'a vu plus haut, qu'un atome d'oxygène vient ainsi saturer les deux unités atomiques libres dans le carbone C diatomique des carbylamines.

De ce rapprochement il me paraît résulter encore que les corps dérivés du cyanogène sont de deux sortes. Dans les uns, les trois atomicités qui reliaient C à Az, dans l'acide cyanhydrique par exemple, ces trois liens persistent : c'est la classe des corps où l'azote est saturé par un radical unique triatomique ; l'autre classe est celle des composés où l'azote est uni à deux groupes distincts, l'un diatomique, l'autre monatomique. Dans la première, nous devons placer avec l'acide cyanhydrique tous les cyanures métalliques $Az'''(CR)'''$, les nitriles anciens tels que ($Az'''(C.CH^3)'''$, $Az'''(C.C^2H^5)'''$...), les acides cyanique et cyanurique, et les cyanates métalliques $Az'''COM$. Ce

sont les composés vraiment cyanogénés, par leur origine directe, leur constitution et leurs dérivés. Dans la seconde classe, l'azote ne possède plus que deux points d'union avec le carbone qui constituait primitivement avec lui le cyanogène. Les carbylamines



les cyanures d'acides de M. Huebner, les cyanates ou carbimides de M. Wurtz



et les nombreux corps qui en dérivent tels que les urées diverses, appartiennent à ce nouveau groupe.

Ces considérations me semblent découler clairement de ces études sur la constitution de l'acide cyanhydrique et des anciens nitriles, ainsi que sur celle des carbylamines, et du rapprochement que j'en ai fait avec les cyanates connus. Il y a lieu d'espérer que ces considérations pourront jeter quelque jour sur la constitution d'un très-grand nombre d'autres dérivés du cyanogène.

SUR

QUELQUES HYDROCARBURES

DE LA

SÉRIE AROMATIQUE

LEÇON PROFESSÉE

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

LE 26 AVRIL 1869

PAR M. B. TOLLENS

Docteur en philosophie,
Directeur du laboratoire de chimie de l'Université royale de Gœttingue.

MESSIEURS,

Le conseil de la Société chimique a bien voulu me demander de faire une leçon sur les hydrocarbures aromatiques qui présentent un si vif intérêt, au point de vue à la fois de la théorie et de la pratique. L'honneur qu'il m'a fait, en me chargeant de cette tâche difficile, m'a effrayé pour plus d'une raison, et l'espoir seul que la Société voudra bien accueillir avec indulgence mes efforts, m'a donné le courage de l'accepter.

On connaît depuis longtemps un assez grand nombre d'hydrocarbures, dont les propriétés très-voisines les ont fait réunir dès l'abord dans un même groupe

$C = 12$, $O = 16$, =

naturel. Ces corps se rattachant à l'acide benzoïque, et à l'essence d'amandes amères, et comme ils ont pour la plupart une odeur plus ou moins prononcée et caractéristique, on les a désignés sous le nom d'*hydrocarbures aromatiques*.

Quelques-uns de ces hydrocarbures se trouvent dans le règne végétal, mais c'est surtout la décomposition des substances organiques par une température élevée qui leur donne naissance. La distillation sèche de différentes matières, surtout de la houille, les fournit le plus habituellement, et c'est l'essence de houille ou la benzine brute qui sert de matière première pour les préparer à l'état de pureté.

Permettez-moi, messieurs, de commencer par un historique très-succinct des principaux hydrocarbures connus avant 1864, car les nouvelles découvertes ont beaucoup modifié les idées qu'on avait quant à la nature, à la classification et même à la composition de ces hydrocarbures; il régnait jusqu'alors à ces différents égards une grande confusion.

La *benzine* C^6H^6, point d'ébullition 80° à 80° 5, produit de décomposition du benzoate (Mitscherlich[1]), du quinate (Woehler[2]) ou du phtalate (Marignac[3]) de chaux, a été découverte en 1825 par Faraday[4] dans le gaz de l'éclairage. M. Hofmann[5] l'a extraite en 1845 du goudron de houille, et MM. Mansfield[6], Ritthau-

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. IX, p. 39. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LV, p. 42.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LI, p. 147. Gerhardt, *Traité*, t. III, p. 134.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XLII, p. 215. *Biblioth. univ. de Genève*, t. XXXVI, p. 370.
4. *Philos. transact.*, 1825, p. 440. *Annales de chim. et de phys.* (2), t. XXX, p. 269. *Poggend. Annal.*, V, p. 306.
5. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LV, p. 204. *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz, I, p. 527.
6. *Quart. Journ. of the chem. Soc.*, t. I, p. 244. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXIX, p. 162.

sen[1], Wilson[2], Hilkenkamp[3], et d'autres ont confirmé ses recherches. M. Berthelot[4], dans ses travaux importants sur la série aromatique, a fait connaître plusieurs méthodes de l'obtenir en partant des hydrocarbures les plus simples.

Le *toluène* C^7H^8, point d'ébullition 110°, se trouve également dans l'essence de houille[5], ainsi que dans le goudron de bois (Voelckel[6], Cahours[7]) et dans les produits de distillation de la résine; ce sont ces produits qui l'ont d'abord fourni à MM. Pelletier et Walter[8] en 1837. M. H. Sainte-Claire Deville[9] l'a obtenu d'une manière analogue avec le baume de tolu, et Glénard et Boudault[10] avec le sang-dragon. M. Cannizzaro[11] l'a obtenu avec l'alcool benzylique, et M. Noad[12] enfin par la distillation du toluate de chaux; cette réaction intéressante est tout à fait analogue à celle qui se passe dans la distillation du benzoate de chaux.

Le *xylène* C^8H^{10}, point d'ébullition 139° à 140°, troisième hydrocarbure de cette série, a été longtemps méconnu; on a obtenu, il est vrai, des substances décrites sous le nom de xylène, mais les points d'é-

1. *Journal f. prakt. Chem.*, t. LXI, p. 76.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXVII, p. 217.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XCV, p. 89.
4. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXIII, p. 479. *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IX, p. 446. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIX, p. 275.
5. Voir les mémoires cités plus haut de MM. Mansfield, Hofmann, Ritthausen, Wilson, Hilkenkamp.
6. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 335. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLI, p. 488.
7. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXX, p. 319. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXVI, p. 286.
8. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVII, p. 278. *Poggend. Ann.*, t. XLIV, p. 78.
9. *Ann. de chim. et de phys.* (3), III, p. 168. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XLIV, p. 304.
10. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XIX, p. 505. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXXIII, p. 460.
11. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XC, p. 253. *Gerhardt Traité*, III, p. 990.
12. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXIII, p. 305. *Gerhardt Traité*, III, p. 565.

bullition donnés par les auteurs nous prouvent qu'on n'avait pas affaire à des substances pures. M. Mansfield[1], qui le premier a obtenu un produit d'un point d'ébullition qui correspond aux recherches nouvelles, trompé par le rapprochement de ce point et de celui de l'hydrocarbure supérieur, le cumène de l'acide cuminique, l'a décrit sous le nom de cumène. Ses observations ont été confirmées par MM. Ritthausen[2], Hilkenkamp[3], Béchamp[4], Naquet[5]. Mais tous ces chimistes, pensant que le point d'ébullition du xylène était situé entre 120 et 130°, considèrent l'hydrocarbure bouillant vers 140° comme étant du cumène ou un hydrocarbure nouveau[6]. M. Church[7] a confirmé cette erreur par une série de points d'ébullition tout aussi élégante que malheureusement inexacte. MM. Bussenius et Eisenstuck[8] ont extrait en 1860 du pétrole de Sehnde (Hanovre) un hydrocarbure, appelé par eux *pétrole*, qui contenait beaucoup de xylène véritable. MM. Hugo Müller et Warren de la Rue[9], qui l'ont préparé au moyen du naphte de Burmah, en ont donné la formule exacte, et MM. Beilstein, Wahlforss et Roesler[10] l'ont soumis à une étude approfondie.

Le *cumène* C^9H^{12}, point d'ébullition 165-166° (Fittig et Ernst), se trouve comme les précédents dans

1. *Loc. cit.*
2. *Loc. cit.*
3. *Loc. cit.*
4. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LIX, p. 47 (1864). *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. II, p. 204.
5. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LIX, p. 199 (1864). *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. II, p. 205.
6. M. Voelckel (*loc. cit.*), du reste, a obtenu un produit du point d'ébullition 130-150° qu'il appelle xylène.
7. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXV, p. 383, t. LXVII, p. 43.
8. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXIII, p. 151.
9. *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.*, t. VII, p. 161 (1864).
10. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 32. *Bull. soc. chim.*, nouv. série, t. IV, p. 205 (1865).

l'essence de houille ou de bois. MM. Mansfield[1], Voelckel[2], Pelletier et Walter[3], Cahours[4], Fritzsche[5], ont eu affaire à des produits plus ou moins purs, et MM. Beilstein et Koegler[6] l'ont examiné de nouveau. Comme je viens de le dire, le cumène de plusieurs auteurs était du xylène presque pur.

Il y a encore un autre hydrocarbure de la même formule et désigné sous le même nom : c'est le *cumène*, point d'ébullition 151,1° (Warren) de l'acide cuminique ; cet acide se décomposant d'une manière analogue à celle de l'acide benzoïque ou toluique, il se forme par la décomposition du cuminate de chaux, du carbonate de chaux et il distille l'hydrocarbure $C^9 H^{12}$.

Ce même cumène ou un isomère se forme quand on distille la phorone avec l'acide phosphorique anhydre. Les auteurs qui se sont occupés de ces hydrocarbures, MM. Gerhardt et Cahours[7], Abel[8], Liès-Bodard[9], Fittig[10], ne tranchent pas la question de leur identité; mais, pour les distinguer du cumène de la houille, on appelle ce dernier, d'après M. Kékulé, *isocumène*.

On connaissait en outre un troisième isomère, un hydrocarbure C^9H^{12}, obtenu par plusieurs décompositions de l'acétone et désigné sous le nom de *mésitylène*, point d'ébullition 163° (Fittig et Grebe), par

1. *Loc. cit.*
2. *Loc. cit.*
3. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVIII, p. 285. *Poggend Ann.*, t. XLIV, p. 81 (Rétinyle).
4. *Comptes rendus de l'Académie*, t. XXX, p. 321.
5. *Jahresber. f. Chem.*, 1862, p. 420.
6. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 317. *Bull. soc. chim.*, nouv. série, t. V, p. 285 (1866).
7. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. I, p. 87. *Ann. Chem. u. Pharm.*, . XXXVIII, p. 90.
8. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXIII, p. 313. *Gerhardt, Traité*, t. III, p. 585.
9. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXII, p. 293.
10. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 313.

MM. Kane[1], Cahours[2], Plantamour[3], Hofmann[4], Fittig[5]; on le considérait comme étant d'une constitution essentiellement différente de celle des autres hydrocarbures compris sous le nom « d'aromatiques ».

Je ne parle pas d'autres hydrocarbures dont l'existence, soupçonnée d'après les recherches de quelques chimistes[6], a été rendue problématique par de nouveaux travaux[7].

Passons maintenant au dernier terme de cette série, connu en 1864, le *cymène*, $C^{10}H^{14}$, 178°-179° (Meusel).

L'essence de cumin donne par la distillation avec la potasse qui retient d'autres substances, le cymène $C^{10}H^{14}$, dont MM. Gerhardt et Cahours[8], Lallemand[9], Noad[10] et beaucoup d'autres donnent des points d'ébullition variant entre 171 et 180°.

En même temps, on connaissait l'hydrocarbure de composition identique, obtenu du camphre par la distillation avec l'acide phosphorique anhydre (Dumas et Delalande[11]) ou avec le chlorure de zinc (Gerhardt[12]). Gerhardt croyait les deux hydrocarbures identiques. M. Kraut[13] l'a obtenu en décomposant l'alcool cumini-

1. *Poggend. Ann.*, t. XLIV, p. 474. *Gerhardt, Traité*, t. I, p. 707.
2. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXX, p. 101.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XXI, p. 326. *Gerhardt, Traité*, t. I, p. 707.
4. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXI, p. 122.
5. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CX, p. 32. *Répert. de chim. pure*, 1858-1859, p. 381.
.Church., *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXV, p. 384.
7. Jacobsen, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLVI, p. 106. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 463 (1868).
8. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. I, p. 102, 372. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 101, 345.
9. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXXVII, p. 498. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CII, p. 119.
10. *Ann. Chem., u. Pharm.*, t. LXIII, p. 286.
11. *Ann. de chim. et de phys.*, t. L, p 226. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 342.
12. *Revue scientif.*, t. XIV, p. 183. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. I, p. 102, 372. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 101.
13. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XCII, p. 66 ; Gerhardt, *Traité*, t. IV, p. 1034.

que par la potasse, réaction analogue à celle qui fait naître le toluène en partant de l'acool benzoïque.

Je viens de vous énumérer, messieurs, les hydrocarbures qu'on avait isolés il y a quelques années. On n'avait pas alors le moyen de les séparer et de les distinguer d'une manière nette, de sorte que les substances décrites sous le même nom par des auteurs différents étaient non-seulement différentes, mais souvent formées de mélanges fort complexes. Cette confusion tendait à diminuer vers la fin de cette époque, surtout par les travaux de MM. Hugo Müller, Beilstein et de ses collaborateurs, et du chimiste américain M. Warren[1], mais c'est seulement en employant des méthodes synthétiques rationnelles qu'il est devenu possible de faire disparaître l'incertitude qui régnait sur tout ce groupe de composés.

Lorsque les radicaux de la série grasse eurent été isolés par MM. Kolbe[2] et Frankland[3] au moyen de l'électrolyse des sels de ces acides, et en décomposant les iodures alcooliques par le sodium, on fut étonné de voir que ces hydrocarbures ne sont pas doués d'affinités énergiques comme celles qu'on leur supposait d'avance. Ils rappellent au contraire par toutes leurs propriétés les hydrocarbures du pétrole, substances d'une stabilité extrême.

M. Wurtz[4], et plus tard M. Schorlemmer[5], ont préparé des radicaux mixtes par la décomposition simul-

1. *Silliman's Amer. Journ.*, 2e série, t. XL, p. 79. *Bulletin soc. chim.*, nouv. série, t. VI, p. 389 (1866). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 666.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXIX, p. 259. Gerhardt, *Traité*, t. I, p. 558.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXI, p. 171. *Journ. de pharmacie*, t. XVII, p. 146.
4. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIV, p. 275. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XCIII, p. 112, t. XCVI, p. 364.
5. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LXVIII, p. 703. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 257. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. I, p. 361.

tanée de deux iodures différents. La découverte de ces radicaux mixtes a donné la clef de la constitution des substances isolées par MM. Kolbe et Frankland. Dans la réaction de M. Wurtz, l'analyse du produit démontre l'addition des deux radicaux alcooliques mis en liberté. Ces substances rappellent toutes les propriétés des radicaux simples, de sorte qu'on est comme forcé de doubler aussi la formule des radicaux simples. De cette manière, on établit une série ininterrompue d'hydrocarbures de propriétés analogues qui varient insensiblement d'un terme à l'autre, et qui forment une série homologue incontestable. Le doublement de la formule est rendu indispensable par les relations des densités de vapeur et surtout par l'observation que les dérivés obtenus avec les radicaux simples contiennent toujours le nombre double des atomes de carbone qu'on supposait dans ces radicaux.

La même chose a été démontrée par M. Fittig[1] pour le radical *phényle* obtenu par la décomposition du bromure de l'alcool phénique C^6H^5Br au moyen du sodium[2]. Le *diphényle* ne donnant que des dérivés contenant 12 atomes de carbone. MM. Fittig et Stelling[3] ont fait l'observation correspondante avec le *dibenzyle* de MM. Cannizzaro et Rossi[4].

Une réaction analogue à celle qui fait naître les radicaux mixtes de M. Wurtz a servi de base au travail,

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 363. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXV, p. 240.

2. M. Couper (*Ann. de chim. et de phys.* t. LII, p. 309) a déjà obtenu une matière cristalline en décomposant cette substance par le sodium.

3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 257. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., VII, p. 169 (1867).

4. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LIII, p. 541. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXI, p. 250.

publié, il y a quelque temps, par M. Fittig et par moi[1]. Nous avons décomposé par le sodium des mélanges d'un bromure de la série aromatique avec un bromure de la série grasse. Le corps prenant naissance dans cette réaction pouvait présenter des propriétés très-remarquables, intermédiaires peut-être entre celles des deux séries.

Nous avons employé la benzine bromée, identique selon M. Fittig[2] et M. Riche[3] avec le bromure de phényle et qui s'obtient de la benzine par une simple substitution. Nous avons mélangé la benzine bromée avec une quantité équivalente d'iodure de méthyle, et nous avons décomposé le mélange par le sodium. L'hydrocarbure *méthyle-phényle* ou *benzine méthylée*, C^6H^5 CH^3 ou C^7H^8, a été obtenu et purifié par la distillation fractionnée.

En examinant les propriétés du méthyle-phényle, nous avons constaté, chose remarquable, son identité parfaite avec le toluène, préparé au moyen de la houille, du baume de Tolu, de l'acide toluique, etc. Son point d'ébullition, 110 à 111°, correspond à ceux donnés, il y a déjà longtemps, par les auteurs les plus compétents. Les produits de substitution du toluène synthétique, le nitrotoluène, la toluidine, l'acide sulfotoluique, sont identiques avec les produits obtenus avec le toluène de la houille. En l'oxydant, nous avons obtenu l'acide benzoïque ordinaire, qui prend naissance, comme on sait, dans l'oxydation du toluène, réaction d'une grande importance, comme nous

1. *Ann. Chem. u. Pharm.* t. CXXXI, p. 303. *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. III, p. 457. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. III, p. 132 (1865).
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 361. *Ann. de chim. et de phys*, (3), t. LXV, p. 240.
3. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LIII, p. 586. *Ann. Chem. u. Pharm.* t. CXXI, p. 359.

thyle-benzine par l'introduction de 2 fois CH^3 au lieu de C^2H^5, dans la benzine. Cette diméthyle-benzine donne par l'oxydation non de l'acide benzoïque, mais d'abord l'acide toluique et ensuite l'acide téréphtalique qui contiennent tous les deux 8 atomes de carbone.

Par conséquent, le résidu du groupe benzine C^6 et un atome de carbone de chaque radical alcoolique restent toujours dans l'acide résultant par l'oxydation.

Nous avons déjà signalé dans notre mémoire la différence remarquable qui existe quant à la manière dont se comportent les deux aldéhydes toluiques, faits trouvés par M. Cannizzaro[1]; l'aldéhyde toluique fixe simplement l'oxygène, en régénérant l'acide, tandis que l'aldéhyde alphatoluique en perdant du carbone donne de l'acide benzoïque.

M. Kekulé, s'appuyant sur ces faits, a cherché à les systématiser dans une théorie ingénieuse sur la constitution du groupe C^6H^6.

Je demande la permission à la Société de me servir et de cette théorie et des modèles que l'auteur a inventés pour mieux rendre sensibles les différentes isoméries qui existent dans cette série.

Les modèles que j'ai l'honneur de vous présenter sont construits en appliquant rigoureusement la théorie de la tétratomicité du carbone, émise par MM. Wurtz, Kekulé, Kolbe. Les atomes sont représentés par des boules; leurs atomicités sont indiquées par des fils de métal en nombre correspondant, qui sont disposés de manière à pouvoir se réunir avec d'autres. M. Kekulé a disposé les fils représentant les atomicités dans la direction des sommets d'un tétraèdre.

1. *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLV, p. 468. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXIV, p. 252, t. CXIX, p. 253.

Cette disposition est la seule dans laquelle les affinités entourent d'une manière symétrique le centre de la boule.

En saturant les atomicités de cet atome de carbone par de l'hydrogène que j'y ajoute sous la forme de ces quatre petites boules, j'obtiens l'hydrure de méthyle. Deux molécules d'hydrure de méthyle, dont on retranche un atome d'hydrogène, c'est-à-dire deux méthyles, se réunissent en formant de l'hydrure d'éthyle, C^2H^6. En retranchant deux petites boules de ce modèle, on obtient l'éthylène C^2H^4, ensuite l'acétylène C^2H^2 [1].

Vous voyez, messieurs, que, dans ces pertes d'hydrogène, il reste toujours un nombre pair d'affinités libres. La plupart des chimistes paraissent admettre aujourd'hui que ces affinités du carbone se saturent mutuellement au fur et à mesure qu'elles se forment : dans l'éthylène ce serait un double lien et dans l'acéthylène un triple lien qui unirait les deux atomes de carbone. Les modèles de M. Kekulé sont précisément propres à exprimer ces différents modes de combinaison.

J'insiste, messieurs, sur ce que ces modèles n'ont nullement la prétention de figurer la position des atomes dans l'espace ou peut-être leur forme. En représentant d'une manière fidèle le nombre des atomes et leurs atomicités, les modèles sont une traduction immédiate des formules dont se servent les chimistes atomistes, et qui n'expliquent pas seulement les

1. Ces modèles se construisant dans l'espace, je renonce à les représenter par des gravures, comme on le fait pour d'autres modèles dont l'arrangement se fait sur une surface plane, me contentant ici des formules graphiques employées généralement, où les atomes de carbone sont représentés par la lettre C et les affinités réciproques par des traits qui unissent les atomes.

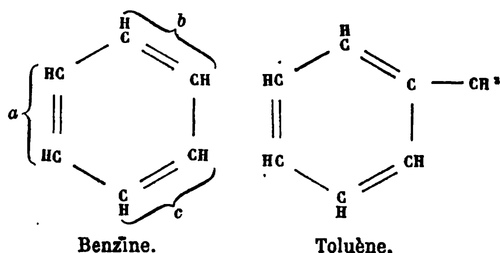
réactions se passant dans la molécule, mais qui, j'en suis convaincu, représentent l'arrangement véritable des atomes entre eux, quant à leur successio et quant aux affinités qui les lient entre eux à un moment donné.

M. Kekulé admet dans la benzine la présence de trois groupes, formés chacun de deux atomes de carbone réunis par deux affinités réciproques; ces groupes à leur tour se combinent par une affinité. La présence des trois groupes a été confirmée par la belle synthèse de la benzine, opérée par M. Berthelot[1] en chauffant l'acétylène.

En combinant entre elles ces trois molécules d'une manière tout à fait symétrique, et en réunissant la première à la troisième, on obtient une combinaison comparable à un anneau.

M. Kekulé appelle ce groupe C^6 *la chaîne fermée.*

En admettant que les atomes tétratomiques du carbone sont unis tour à tour par une affinité ou par deux, on voit qu'il y a six atomicités restant libres et qui peuvent être saturées soit par des éléments comme le chlore, l'oxygène, etc., soit par des groupes



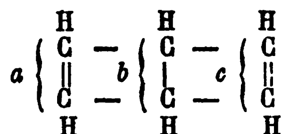
Benzine. Toluène.

équivalents. Dans la formation du toluène, c'est le méthyle que nous y introduisons.

1. *Bulletin soc. chim.*, nouv. sér., t. V, p. 271 (1866). *Zeitschr. f. Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 660.

On peut combiner les trois acétylènes de plusieurs façons ; la manière proposée par M. Kekulé[1] est la plus régulière et la plus simple. Il existe toutefois quelques faits qui ne s'expliquent pas suffisamment de cette manière, surtout l'existence des deux benzines pentachlorées de M. Jungfleisch[2] et de M. Otto[3], et des acides obtenus par M. Carius[4] dans l'oxydation de la benzine; mais cette théorie suffit parfaitement pour expliquer les cas d'isomérie dont il s'agit ici, et on ne peut pas l'abandonner avant d'en avoir établi une autre sur des expériences nouvelles et évidentes.

Quelques chimistes ont représenté la constitution de la benzine d'une manière différente (voir M. Claus[5], M. Ladenburg[6] et M. Wichelhaus[7]); je citerai la formule de M. Staedeler[8], que je représente par le symbole suivant[9] :



Cette formule présente l'avantage que les trois acé-

1. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IX, p. 351 (1868). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 486.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLI, p. 105. *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz, t. I, p. 530.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLII, p. 129. *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XII, p. 463.
4. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLIX, p. 257. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XII, p. 52 (1869).
5. *Lehrbuch der theoretischen Chemie.*
6. *Deutsche chem. Gesellsch.*, 1869, p. 140, 272.
7. *Deutsche chem. Gesellsch.*, 1869, p. 197.
8. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CIII, p. 105. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 151 (1868).
9. Voir mon Mémoire sur l'oxydation du phénol (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXVII, p. 517). M. Wichelhaus (*Deutsche chem. Gesellschaft*, 1869, p. 197) s'est déclaré aussi en faveur de la formule de M. Staedeler.

tylènes ont une position non identique dans la benzine; par conséquent, les combinaisons résultant de l'introduction du brome dans un carbone du milieu ou dans un carbone latéral ne sont point identiques : on peut expliquer ainsi l'existence des deux benzines pentachlorées.

La formule de M. Berthelot, C^2H C^2H^2 C^2H^2, semble montrer aussi qu'aux yeux de l'auteur l'acétylène du milieu joue un rôle différent de celui des acétylènes latéraux. Cette formule, comme celle de M. Staedeler, permet de même de représenter la formation des produits d'oxydation de la benzine obtenus par M. Carius.

Du reste, messieurs, que le noyau soit constitué de cette manière ou d'une autre, c'est en saturant les affinités du noyau ou en substituant aux six atomes d'hydrogène de la benzine des atomes ou des groupes d'atomes qu'on arrive à tous les composés aromatiques.

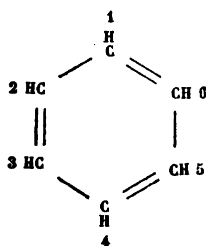
Obligé de me borner, je ne puis donner que peu d'indications sur la manière dont M. Kekulé réussit à expliquer la constitution des substances principales de ce groupe.

Je viens d'expliquer la structure des hydrocarbures; ces substances se forment par le remplacement de l'hydrogène par des groupes alcooliques, dont le carbone entre à la place du brome dans la benzine bromée.

En oxydant ces radicaux alcooliques, on obtient les acides aromatiques ; comme nous l'avons vu, l'acide benzoïque est de la benzine dont un atome d'hydrogène est remplacé par COOH, les autres pouvant se substituer à leur tour.

En remplaçant deux atomes d'hydrogène à la fois, et en faisant varier les places où entrent les groupes substituants, on obtient plusieurs substances isomères;

car, quoique d'après la théorie de M. Kekulé, les hydrogènes soient identiques de valeur, l'aspect général de la formule varie dans ce cas. On le voit très-bien dans le modèle où, par la méthode graphique, en substituant H^1 et H^4 on obtient un corps différent de celui



qui résulte de la substitution simultanée de H^1 et H^2 ou H^1 et H^3. La théorie fait prévoir trois benzines bichlorées et trois acides phtaliques, et, en effet, ces corps ont été isolés; on les distingue par les dénominations *ortho, méta* et *para.*

En remplaçant H de la benzine par OH (hydroxyle), on obtient l'alcool phénique ou le phénol: la question de savoir si le phénol est un alcool ou non, tombe d'elle-même de cette manière, car les différences qu'on rencontre entre les réactions du phénol et des alcools de la série grasse, s'expliquent par l'existence du groupe C^6, groupe beaucoup plus stable que les radicaux des alcools proprement dits; voilà pourquoi il n'existe pas d'aldéhyde, ni d'acide correspondant au phénol, comme l'acide acétique correspond à l'alcool du vin. (Voir sur ce sujet les travaux et les controverses de M. Kekulé, M. Kolbe, M. Carius et d'autres chimistes.)

Ce serait sortir de mon sujet que de parler des composés aromatiques qui contiennent de l'azote, compo-

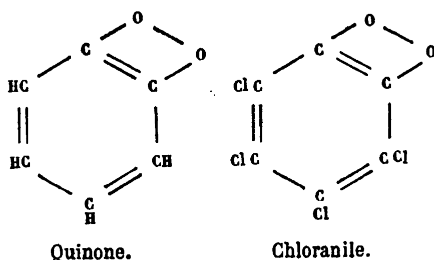
sés dont l'étude a été ébauchée par Unverdorben[1], Runge[2], Zinin[3], Mitscherlich[4], Laurent et Gerhardt[5], qui ont présenté dès l'origine un grand intérêt scientifique, et qui ont amené une révolution dans l'industrie chimique, grâce aux recherches de MM. Hofmann[6], Béchamp[7], Perkins[8] et autres. Je ne parle pas des substances très-compliquées contenant deux atomes d'azote ou davantage à la fois; M. Griess[9] en particulier les a soumises à une série de recherches admirables, et M. Kekulé[10] vient d'en donner une théorie qui me paraît très-satisfaisante.

Il importe pourtant de citer un autre groupe de composés qui ont acquis une grande importance dans ces derniers temps, car il s'y rattache quelques travaux modernes sur les hydrocarbures : ce sont les *quinones*.

M. Woskressensky[11] avait obtenu par la distillation de l'acide quinique avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique la *quinone*, substance remarquable de la formule $C^6H^4O^2$. Elle a été soumise à un examen très-attentif par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels je ne citerai que M. Wœhler[12] et M. Hesse[13].

1. *Poggend. Ann.*, t. VIII, p. 397. *Gerhardt, Traité*, t. III, p. 79.
2. *Poggend. Ann.*, t. XXVI, p. 67, 513.
3. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXVII, p. 146.
4. *Poggend. Ann.*, t. XXXII, p. 224.
5. *Comptes rendus des trav. scientif.*, 1849, p. 417. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXV, p. 70.
6. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XLVII, p. 37. — *Comptes rendus de l'Acad.*, t. LIV, p. 428. *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.* (I), t. V, p. 323.
7. *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXXIX, p. 26. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XCII, p. 402.
8. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXI, p. 201
9. *Proc. Roy. Soc.*, t. XII, p. 418. *Ann. chim. phys.*, t. XLIX, p. 498. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 39.
10. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 700.
11. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XXVII, p. 268. *Gerhardt, Traité*, t. III, p. 139.
12. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LI, p. 148.
13. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CX, CXII, CXIV, etc.

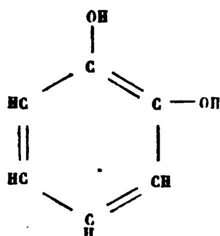
Quand on substitue le chlore aux quatre atomes d'hydrogène de la quinone, on obtient le *chloranile* $C^6 Cl^4 O^2$. En prenant la somme des affinités de l'oxygène et de l'hydrogène ou du chlore, on obtient 8; par conséquent, ces substances n'entreraient pas dans le cadre de la benzine, où il y a seulement six atomicités disponibles; mais récemment M. Graebe[1] a démontré que le chloranile traité par le perchlorure de phosphore donne la benzine hexachlorée, ou le chlorure de carbone de Julin[2] et de M. Hugo Müller[3]; par conséquent, la quinone ne sort plus du groupe de la benzine, et on explique sa structure en supposant que chaque atome d'oxygène n'est combiné au carbone que par une affinité, comme dans les alcools ou les acides, dont le groupe OH se comporte de la même manière avec le perchlorure de phosphore, en se faisant remplacer par un atome de chlore. Mais, tandis que dans les alcools ou les glycols la seconde affinité de l'oxygène dans OH est saturée par l'hydrogène, il y a dans les quinones saturation réciproque des deux atomes d'oxygène. M. Graebe, par conséquent, donne les formules



Quinone. Chloranile.

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLVI, p. 13. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 324 (1869).
2. *Ann. chim. phys.*, t. XVIII, p. 269. *Gmelin Handbuch*, t. IV, p. 519.
3. *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.*, t. VII, p. 40. *Dictionnaire* de M. Wurtz, t. I, p. 530.

L'hydroquinone serait



et l'isomérie de celle-ci avec la pyrocatéchine et la résorcine s'expliquerait par une position différente des deux hydroxyles. Nous reviendrons bientôt aux quinones.

Messieurs, après avoir pris en considération les hydrocarbures obtenus par la synthèse, en introduiduisant un groupe alcoolique dans la benzine, et après avoir parlé des recherches théoriques qui s'y rattachent, il convient de nous occuper d'une substance connue depuis longtemps, qui paraît présenter la même constitution et qu'on réussira à obtenir un jour ou l'autre par la synthèse.

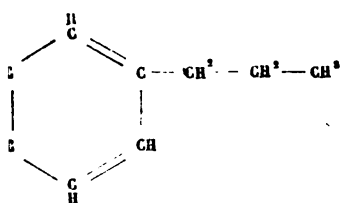
Le *cumène* C^9H^{12}, obtenu par la distillation du cuminate de baryte, en présentant les propriétés générales des hydrocarbures de la houille, donne par l'oxydation de l'acide benzoïque. Par conséquent, il y a dans le cumène le groupe C^6H^5 dont un atome d'hydrogène est substitué et le cumène est de la *propyle-benzine* $C^6H^5, C^3H^7 = C^9H^{12}$, dont, sous l'action de l'acide chromique, deux atomes de carbone sont détachés. Dans ces derniers temps, MM. Fittig, Kœnig et Schæffer[1] ont préparé la propyle-benzine en décom-

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLIX, p. 324. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér. t. X, p. 43 (1868).

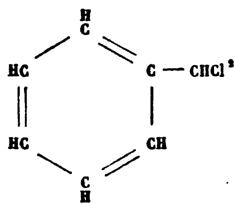
posant un mélange de benzine bromée et de bromure de propyle normal; ils ont obtenu un hydrocarbure, donnant par l'oxydation de l'acide benzoïque, mais néanmoins cette propyle-benzine n'est pas identique avec le cumène; elle bout à une température un peu plus élevée (à 157° au lieu de 151°) et donne des dérivés différents.

Les auteurs pensent, et cette supposition me paraît bien fondée, que le cumène naturel est de l'*isopropyle-benzine*. Les tentatives pour introduire directement de l'isopropyle dans la benzine ayant échoué, ils se sont proposé de la préparer par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de l'essence d'amandes amères, réaction analogue à celle qui a fourni à MM. Lippmann et Louguinine[1] un hydrocarbure isomère de l'amyle-benzine, $C^6H^5CH\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} = C^{11}H^{16}$ bouillant à 178°.

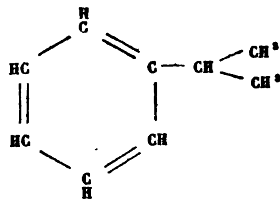
Je représente ici les deux propyle-benzines par les modèles. Voici la propyle-benzine normale.



ropyle-benzine.



Chlorure de l'essence d'amandes.



Isopropyle-benzine.

Voici le chlorure de l'essence d'amandes amères : en remplaçant le chlore par le méthyle, nous obtenons un groupe où un atome d'hydrogène de la benzine est

[1] *Bull. soc. chim.* nouv. sér., t. VIII, p. 426 (1867). *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLV, p. 106.

remplacé par le radical $CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ ou isopropyle, isomère du propyle normal $CH^2CH^2CH^3$.

Vous remarquerez que j'ai choisi pour ces dernières réactions une forme de modèle un peu plus simple; c'est cette forme qui est employée par M. Frankland; les atomicités s'y trouvent rangées dans un plan qui passe au centre de la boule.

Messieurs, après avoir pris en considération les produits obtenus par la substitution, dans la benzine, d'un seul atome d'hydrogène, nous avançons vers l'étude de quelques autres hydrocarbures, obtenus synthétiquement par l'introduction de deux radicaux au lieu de H^2.

On obtient facilement ce résultat en introduisant du brome dans la chaîne principale d'un hydrocarbure qui contient déjà un radical alcoolique, sous forme de chaîne latérale. Le toluène, comme nous l'avons vu, contient du méthyle. MM. Glinzer et Fittig[1], par conséquent, ont décomposé un mélange de toluène bromé et d'iodure de méthyle, et ils ont obtenu un hydrocarbure $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. = C^8H^{10}$, la diméthyle-benzine, ou le méthyle-toluène, liquide incolore, bouillant à 139°, point d'ébullition trouvé pour le xylène par un grand nombre de chimistes.

En employant un mélange de toluène bromé et d'iodure d'éthyle, les mêmes chimistes ont obtenu la méthyle-éthyle-benzine ou l'éthyle-toluène (159-160°), et M. Fittig[2] a obtenu ensuite la diéthyle-benzine

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVI, p. 303. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IV, p. 36.
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 358. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 477 (1866).

(178-179°), en décomposant par le sodium un mélange d'iodure d'éthyle et d'éthyle-benzine bromée.

Un autre hydrocarbure qui possède deux chaînes latérales est l'amyle-toluène $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^5H^{11}\end{cases}$, obtenu de la manière ordinaire par MM. Bigot et Fittig[1]; il bout à 213° et rappelle les propriétés de l'amyle-benzine.

Il est facile à présent de prévoir l'action d'un mélange oxydant sur ces hydrocarbures; les chaînes latérales s'oxydent; un atome de carbone de chacune reste et nous obtenons un acide bibasique, contenant deux fois le groupe carboxyle; c'est l'*acide téréphtalique*. En oxydant le méthyle-toluène par l'acide azotique étendu, on n'oxyde au commencement que l'un des deux groupes, et il se forme de l'acide toluique qui par l'action de l'acide chromique ne tarde pas de s'oxyder à son tour :



$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} \quad C^6H^4\begin{cases}CH^3\\COOH\end{cases} \quad C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Diméthyle-benzine. Acide toluique. Acide téréphtalique.

On sait par les recherches de MM. Beilstein, Wahlforss et Roessler[2], que l'acide téréphtalique se forme dans l'oxydation du xylène de la houille. Cette réaction intéressante et la concordance des points d'ébullition du xylène et du méthyle-toluène avaient fait supposer l'identité de ces deux substances, et, en effet, il y a du méthyle-toluène dans le xylène, mais mélangé à une autre substance que nous allons considérer bientôt.

Dans l'oxydation du cymène, on obtient de l'acide

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLI, p. 160. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VIII, p. 346.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 33. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IV, p. 205 (1865).

téréphtalique (Buliginsky et Erlenmeyer[1], Fittig, Köbrich et Jilke[2]), par conséquent le cymène possède deux groupes latéraux, ou CH^3 et C^3H^7, ou deux fois C^2H^5; mais comme l'oxydation lente fournit de l'acide toluique, contenant du méthyle, il n'y a aucun doute que le cymène de l'essence de cumin est de la *méthyle-propyle-benzine* ou du *propyle-toluène* $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$; mais il y a, à ce qu'il paraît, la même différence entre le propyle-toluène et le cymène qu'entre la propyle-benzine et le cumène; probablement le cymène est de la *méthyle-isopropyle-benzine*. MM. Fittig, Schaeffer et Koenig ont préparé le propyle-toluène par la décomposition d'un mélange de toluène bromé et de bromure de propyle normal, et ils ont obtenu un hydrocarbure bouillant à 178-179°, très-semblable au cymène, mais les auteurs ne tranchent pas la question de l'identité.

La même réflexion s'applique au cymène du camphre, car cet hydrocarbure est identique avec celui de l'essence de houille, d'après les recherches de MM. Fittig, Koebrich et Jilke[3]. Ces chimistes ont préparé le cymène en chauffant le camphre avec du chlorure de zinc fondu, d'après la méthode de Gerhardt; mais ils n'ont obtenu que bien peu de cymène, mélangé avec la série entière des hydrocarbures de la houille, à partir du toluène jusqu'à un nouvel hydrocarbure $C^{11}H^{16}$, auquel ils ont donné le nom de *laurène*. Une méthode plus avantageuse de préparer le cymène est

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXL, p. 137. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., VII, p. 425 (1867).
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLV, p. 145. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 78 (1869).
3. *Loc. cit.*

celle de MM. Louguinine et Lippmann[1] qui traitent le camphre par le perchlorure de phosphore, et celle de M. Pott[2] qui emploie le persulfure de phosphore. MM. Fittig, Koebrich et Jilke ont trouvé le point d'ébullition du cymène du camphre à 175-176°, MM. Louguinine et Lippmann à 175-178°, M. Pott à 175-178°, tandis que M. Meusel[3] a trouvé 178-179° pour le cymène de l'essence de cumin, et M. Berthelot[4] 180° pour celui de la houille. (M. Berthelot pense que le cymène de l'essence de houille est de la tétraméthyle-benzine.)

Nous arrivons à présent aux hydrocarbures obtenus par synthèse, dans lesquels trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alcooliques. MM. Fittig, Ernst[5], Laubinger[6] sont arrivés à ce résultat en introduisant un troisième méthyle dans la diméthyle-benzine par la décomposition d'un mélange de xylène bromé et d'iodure de méthyle au moyen du sodium.

Le même hydrocarbure a été obtenu par MM. Fittig et Jannasch[7] en employant le bromure dérivé non du xylène, mais de la diméthyle-benzine obtenue par la synthèse, en partant du toluène.

MM. Ernst et Fittig[8] ont préparé encore d'une ma-

1. *Bull. soc. chim.*, nouv. série., t. VII, p. 374 (1867). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 729.
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 200. *Bull. soc. chim.*, t. XII, p. 481 (1869).
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLV, p. 147. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 80.
4. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 42 (1867), t. XI, p. 203 (1869). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 713.
5. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 573 (1865). *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 167 (1867).
6. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 577. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 83.
7. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 581. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 84.
8. *Loc. cit.*

nière analogue l'*éthyle-xylène* $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases}$, bouillant à 183 et 184°, et MM. Bigot et Fittig[1] enfin ont préparé l'*amyle-xylène* $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ C^5H^{11} \end{cases}$, bouillant à 232-233°.

La triméthyle-benzine bout à 165-166°, et elle donne des produits de substitution — notamment le bromure cristallisé $C^9H^{11}Br$ — identiques avec ceux que M. Beilstein a préparés au moyen de l'isocumène de la houille. On pouvait donc envisager le dernier comme de la triméthyle-benzine; pourtant il y avait de très-légères différences : les acides obtenus par MM. Beilstein[2], Kögler[3], Hirzel[4], Schaper[5], en oxydant l'isocumène, et ceux obtenus avec la triméthyle-benzine par M. Fittig et ses collaborateurs, différaient sensiblement; et par une étude plus spéciale M. Fittig est parvenu à démontrer que l'isocumène de la houille est, en réalité, un mélange de triméthyle-benzine avec d'autres substances.

MM. Fittig et Wackenroder[6] ont réussi à déterminer la nature de la substance qui accompagne la triméthyle-benzine; ils ont obtenu avec la partie de l'essence de houille passant de 164 à 167°, des produits de substitution (par exemple, les produits trinitrés), qui sont identiques avec ceux qui ont été

1. *Loc. cit.*
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 672 (1858). *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 420.
3. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 277. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. V, p. 285 (1866).
4. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 503. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 345.
5. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 12, t. IV, p. 545. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 81.
6. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 583. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 85 (1869).

obtenus au moyen d'une substance qu'on n'avait pas jusque-là considérée comme appartenant au groupe aromatique, à savoir le *mésitylène*.

L'examen le plus minutieux des dérivés obtenus au moyen du *mésitylène* de l'acétone par MM. Kane, Cahours, Hofmann, Maule (*loc. cit.*), et récemment par MM. Fittig et Graebe[1], Brueckner[2], Furtenbach[3], Storer[4], Hoogewerff[5], a prouvé leur identité avec ceux qu'on obtient avec l'*isocumène* de la houille. Les chimistes de Gœttingen ayant trouvé du mésitylène dans tous les échantillons de cumène de la houille qu'ils ont examinés, on peut en conclure que le mésitylène s'y trouve constamment, et même en proportion considérable, car le cumène examiné par MM. Beilstein et Kögler était un mélange de plus de la moitié de mésitylène avec une certaine quantité de triméthylebenzine et d'un troisième hydrocarbure de nature différente.

L'oxydation du mésitylène fournit des révélations importantes sur sa constitution. MM. Fittig et Furtenbach ont obtenu de cette manière plusieurs acides, d'abord un acide monobasique, l'acide mésitylénique $C^9H^{10}O^2$, ensuite un acide bibasique $C^9H^8O^4$, et, par une oxydation encore plus avancée, l'acide trimésique $C^9H^6O^6$ qui est tribasique. Il se forme donc trois acides de basicité progressive et contenant la même proportion de carbone que le mésitylène. N'y a-t-il pas là la plus grande analogie avec les faits qui se

1. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 545.
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLVII, p. 42. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 416 (1868).
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLVII, p. 292. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 40 (1868).
4. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLVII, p. 1. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 86 (1869).
5. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CL, p. 323.

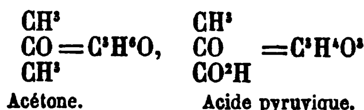
passent dans l'oxydation du toluène et de la diméthyle-benzine et n'a-t-on pas le droit de supposer la présence du méthyle dans le mésitylène? Mais, tandis que dans le toluène il y a un méthyle, et que dans le xylène il y en a deux, il se trouve dans le mésitylène trois groupes CH^3 qui remplacent trois atomes d'hydrogène, et le mésitylène est $C^6H^3(CH^3)^3$: il est de la triméthyle-benzine comme celle qui a été préparée synthétiquement par MM. Fittig et Ernst.

La présence du méthyle et de la benzine dans le mésitylène se démontre ensuite par l'examen de la décomposition des acides qui se forment dans l'oxydation; l'acide trimésique donne de la benzine quand on le distille en présence d'un excès de chaux, l'acide bibasique $C^9H^8O^2$ donne du toluène dans cette réaction, et le mésitylénate de chaux un hydrocarbure C^8H^{10} qui est une diméthyle-benzine, comme nous le verrons tout à l'heure. Par conséquent le mésitylène est un hydrocarbure analogue sous tous les rapports aux autres substances qu'on a retirées de l'essence de houille, et l'étude des réactions qui se passent dans la transformation de l'acétone dans cette substance aromatique présente le plus grand intérêt.

Pour cela, l'acide bibasique $C^9H^8O^4$ est d'une grande importance. M. Fittig[1] et M. Baeyer[2] ont trouvé que cet acide est identique sous tous les rapports (surtout quant à la décomposition par la chaleur) avec un acide obtenu il y a quelque temps par M. Finck[3],

1. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 2. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 41 (1868).
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 119. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 131 (1868).
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXII, p. 182. *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 440 (1862).

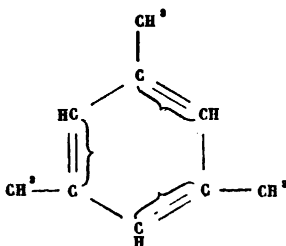
en partant de l'acide pyruvique, à savoir l'acide *uvitique*. L'acide pyruvique à son tour, comme l'a démontré M. Wichelhaus[1], est très-rapproché de l'acétone et paraît être de l'acétone où l'un des deux groupes méthyle est remplacé par du carboxyle :



Acétone. Acide pyruvique.

Dans la transformation de l'acide pyruvique en acide uvitique la molécule se triple, et la même polymérisation a lieu dans la formation du mésitylène. Dans les deux cas, il y a perte d'oxygène et d'hydrogène qui sortent sous forme d'eau, et les résidus des trois molécules s'additionnent.

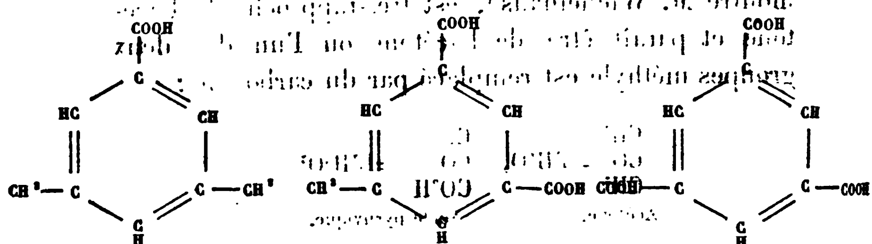
Comme dans le mésitylène il y a du méthyle, les résidus de l'acétone ne peuvent avoir que la constitution suivante : $\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C\\CH\end{array}\right.$ qui, en se combinant à la manière de l'acétylène[2], donnent la formule symétrique du mésitylène, comme on le voit dans le modèle.



1. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 472. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IX, p. 140 (1868).

2. Ce résidu $\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C\\CH\end{array}\right.$ (l'allylène) n'est autre chose que l'acétylène méthylé.

Voici l'acide mésitylénique qui en résulte, ensuite l'acide uvitique, et enfin l'acide trimésique :



Je viens d'annoncer que le mésitylénate de chaux donne, par la distillation sèche, une benzine diméthylée C^8H^{10}. Nous connaissons déjà la diméthyle-benzine, ou le méthyle-toluène, préparé par MM. Glinzer et Fittig, puis le xylène des auteurs, et en effet les trois produits sont extrêmement semblables, leurs points d'ébullition sont les mêmes, et beaucoup de leurs dérivés pourraient se confondre ; mais malgré cela il y a des différences très-graves qui prouvent que le méthyle-toluène et la benzine biméthylée de l'acide mésitylénique sont différents. Le *méthyle-toluène*, comme nous l'avons vu, donne par l'oxydation l'acide toluique, ensuite l'acide térephtalique, mais son isomère, examiné par MM. Fittig et Velguth[1] et appelé *isoxylène* par eux, ne donne ni l'acide téréphtalique ni son isomère l'acide phtalique, qu'on connaît depuis longtemps, mais un acide bibasique nouveau, l'acide *isophtalique* $C^8H^6O^4$, et l'oxydation se fait beaucoup plus difficilement. Ces acides ne sauraient être confondus, car l'acide téréphtalique est insoluble et incristallisable, tandis que l'acide isophtalique est plus soluble et cristallise bien ; il se rapproche davantage de l'acide phtalique, mais les auteurs ont trouvé

1. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 526. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VIII, p. 424 (1867).

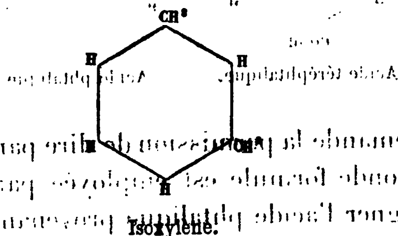
des différences notables en comparant les propriétés de cet acide et celles des isophtalates avec les propriétés de l'acide phtalique et des phtalates.

Les produits de substitution des deux diméthyle-benzines se ressemblent beaucoup, pourtant ceux de l'isoxylène sont moins solubles que ceux du méthyle-toluène.

La solubilité moins grande des produits de substitution de l'isoxylène explique pourquoi l'on obtient, en opérant avec le xylène de la houille, des produits dérivant de l'isoxylène, tandis que dans l'oxydation partielle, comme elle a été exécutée par M. Beilstein, le méthyle-toluène est plus facilement attaqué que l'isoxylène, de sorte que ce chimiste n'a obtenu de cette manière que l'acide téréphtalique avec le xylène.

Tâchons de nous rendre compte de ces différences. Nous savons qu'il y a dans les deux hydrocarbures le même groupe C^6H^6, dans lequel H^2 sont remplacés par CH^3; la différence ne peut donc résulter que de la position relative des deux méthyles quant aux 4 atomes d'hydrogène restants.

Le mésitylène, comme nous l'avons vu, renferme

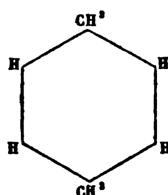


Isoxylène.

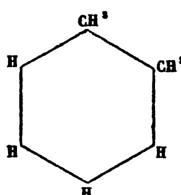
les trois radicaux méthyle groupés symétriquement autour du noyau. Puisque l'acide mésitylénique n'est autre chose que du mésitylène où un CH^3 est remplacé par CO^2H et que dans la distillation du mésitylénate de chaux les deux autres CH^3 restent intacts, l'isoxylène possède forcément la structure ci-dessus.

Maintenant quelle est la structure du méthyle-toluène? Il faut avouer qu'on n'est pas parvenu à l'établir d'une manière aussi nette que celle de son isomère, mais pourtant les conclusions suivantes présentent beaucoup de probabilité.

Il reste des trois formules, possibles d'après la théorie de M. Kekule, pour la benzine biméthylée[1], la seconde et la troisième, dont la seconde donne avec

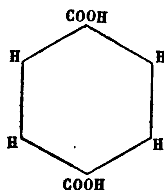


Méthyle-toluène.

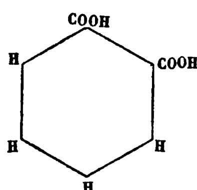


Orthoxylène.

l'acide chromique un acide



Acide téréphtalique.



Acide phtalique.

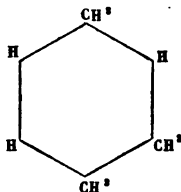
Je vous demande la permission de dire par anticipation que la seconde formule est employée par M. Graebe[2] pour désigner l'acide phtalique provenant de l'oxydation de la naphtaline; par conséquent, il ne reste que la première formule pour désigner l'acide téréphtali-

1. *Bull. soc. Chim.*, nouv. sér., t. III, p. 101 (1865). *Zeitschr. f. chem.*, nouv. sér., t. I, p. 178.

2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLIX, p. 22. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., X, p. 423 (1868).

que et le méthyle-toluène dont il provient doit avoir la structure où les méthyles se trouvent opposés.

En admettant que les deux hydrocarbures C^8H^{10} soient constitués de cette manière, et comme tous les deux, d'après les nouvelles recherches de MM. Fittig et Jannasch, donnent la même triméthyle-benzine, cette dernière ne peut avoir que la structure



elle est la seule qui, en perdant un méthyle, donne soit le méthyle-toluène, soit l'isoxylène.

Voilà, messieurs, en grands traits, le résumé des travaux synthétiques dans la série de la benzine.

Il sera possible d'obtenir un grand nombre d'autres combinaisons analogues, soit en décomposant un mélange de benzine bibromée et de deux molécules d'iodure alcoolique, soit en attaquant les benzines bromées par le zinc-éthyle.

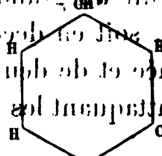
Les chimistes de Gœttingen ont essayé d'introduire d'autres radicaux dans la benzine, mais sans résultat jusqu'à présent; ni l'isopropyle, ni l'allyle ne paraissent se prêter à cette réaction. Un mélange de benzine bromée et d'iodure d'isopropyle pourrait engendrer le cumène de l'essence, et l'allyle-benzine présenterait certainement des propriétés très-intéressantes; mais jusqu'à présent les expériences n'ont pas donné le résultat désiré[1], non plus que les expériences entreprises dans le

1. Voir Fittig et Bigot. *Zeitschrift. f. Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 134 (1867). *Bull. soc. chim.*, nouv. série., t. VIII, p. 346.

but d'introduire un second radical alcoolique dans le premier, qui se trouve uni directement avec le noyau; le chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$ et l'iodure d'éthyle pourraient donner de cette manière une benzine propylée $C^6H^5CH^2C^2H^5$.

Mais il sera possible d'obtenir un grand nombre de combinaisons analogues soit en décomposant un mélange de benzine bibromée et de deux molécules d'iodure de méthyle, soit en décomposant les benzines bromées par le zinc-éthyle et ses homologues. Il sera bien intéressant de savoir si la diméthyle-benzine résultant de cette opération est identique avec le méthyle-toluène ou avec l'isoxylène; peut-être même est-il différent de tous les deux et représente-t-il la troisième modification possible d'après la théorie[1].

1. La troisième modification de la diméthyle-benzine a été obtenue récemment par MM. F. Bieber et R. Fittig *, qui l'appellent *orthoxylène*. Les auteurs ont pris comme point de départ la triméthyle-benzine synthétique, qui peut être considérée comme :



La triméthyle-benzine donne par oxydation deux acides ** $C^6H^3\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\COOH\end{matrix}\right.$, l'acide xylique (point de fusion 126°) et l'acide paraxylique (point de fusion 163°), qui avaient déjà été préparés par M. Schaper *** au moyen de l'isocumène de la houille.

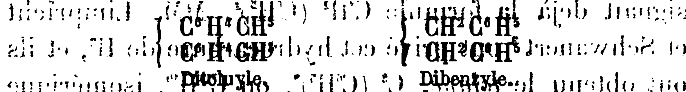
Le xylate et le paraxylate de chaux se décomposent d'une manière analogue à celle du benzoate de chaux; il se sépare du carbonate de chaux et il passe deux hydrocarbures. Celui que l'on obtient avec le xylate de chaux est l'isoxylène, identique avec celui qui est préparé au moyen du mésitylénate de chaux; mais la diméthyle-benzine engendrée par le paraxylate de chaux n'est pas identique avec le méthyle-toluène ni avec l'isoxylène, par conséquent elle est le troisième isomère de la diméthyle-benzine.

* *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 494.

** *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 257, 283. — *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 92.

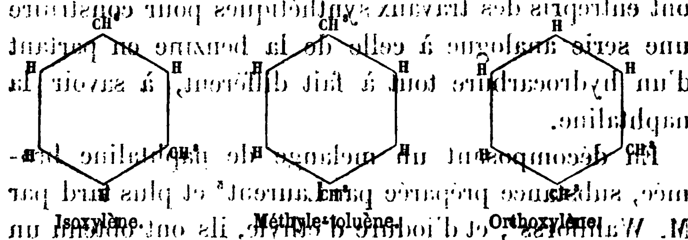
*** *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 12; t. IV, p. 355. — *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 81.

M. Fittig a obtenu par la décomposition du toluène monobromé au moyen du sodium un hydrocarbure liquide, et isomère du dibenzyle cristallisé de MM. Cannizzaro et Rossi[1] :



Dans cette réaction il se forme en même temps une autre substance cristallisée, et M. Maercker[2] a obtenu les mêmes cristaux en chauffant le sulfure de benzyle.

Le point d'ébullition de l'orthoxylène est situé un peu plus haut que celui de ses isomères; mais la différence se manifeste davantage quand on le soumet à l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique; tandis que les deux autres diméthyle-benzines se transforment facilement en produits nitrés bien cristallisés et n'entrant en fusion qu'à une température assez élevée, l'orthoxylène ne fournit qu'à la longue quelques petits cristaux qui fondent à 55°.



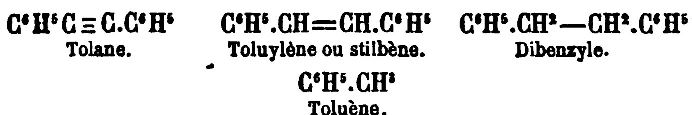
L'oxydation de l'isoxylène donne l'acide isophtalique, celle du méthyle-toluène l'acide téréphtalique; l'orthoxylène devrait donc engendrer l'acide phtalique, substance dont, d'après M. Graebe, les deux carboxyles sont voisins. Les expériences entreprises par les auteurs n'ont pas donné d'acide phtalique; mais ce résultat ne s'explique que trop bien, parce que l'acide phtalique, substance facilement oxydable, se décompose à son tour, dès le moment de sa formation par l'action du mélange oxydant.

MM. Bieber et Fittig croient que cette troisième modification se trouve, conjointement avec les deux autres, dans le xylène de l'essence de houille. Tout récemment (*Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. VI, p. 161), MM. Jannasch et Fittig ont obtenu la tétraméthyle-benzine. Ils ont décomposé par le sodium et de la manière ordinaire un mélange d'iodure de méthyle et de triméthyle-benzine bromée. La triméthyle-benzine avait été obtenue par la synthèse. La tétraméthyle-benzine n'est plus liquide comme les hydrocarbures préparés auparavant, elle est solide et cristallisée, elle fond à 79-80° et distille entre 189° et 191°.

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLI, p. 158, *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VIII, p. 348.

2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVI, p. 93. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 59.

C'est le *toluylène* de cet auteur, et des recherches ultérieures de M. Limpricht[1] ont confirmé la supposition de M. Fittig que cet hydrocarbure pouvait être identique avec le stilbène de Laurent[2] auquel ce savant assignait déjà la formule C^2H^2 $(C^6H^5)^2$. MM. Limpricht et Schwanert[3] ont privé cet hydrocarbure de H^2, et ils ont obtenu le *tolane*, C^2 $(C^6H^5)^2$, ou $C^{14}H^{10}$, isomérique avec l'anthracène. Par conséquent on connaît la série suivante :



$C^6H^5C{\equiv}C.C^6H^5$ Tolane. $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$ Toluylène ou stilbène. $C^6H^5.CH^2{-}CH^2.C^6H^5$ Dibenzyle.

$C^6H^5.CH^3$ Toluène.

Je m'abstiens de citer d'autres exemples et je me contente de vous annoncer que MM. Fittig et Remsen[4] ont entrepris des travaux synthétiques pour construire une série analogue à celle de la benzine en partant d'un hydrocarbure tout à fait différent, à savoir la naphtaline.

En décomposant un mélange de naphtaline bromée, substance préparée par Laurent[5] et plus tard par M. Wahlforss[6], et d'iodure d'éthyle, ils ont obtenu un liquide bouillant à 251° et présentant la composition $C^{12}H^{12}{=}C^{10}H^7.C^2H^5$. Les auteurs sont occupés à introduire le méthyle et les autres radicaux alcooliques dans la naphtaline, pour construire de cette manière toute la série homologue. Ce serait la troisième grande famille d'hydrocarbures qui aurait pour formule générale

1. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 281.
2. *Revue scientifique*, t. XVI, p. 373. *Journ. f. prakt. Chemie*, t. XXXV, p. 418.
3. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 684. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IX, p. 330 (1868).
4. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 37.
5. *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LIX, p. 216. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. XII, p. 187.
6. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. série, t. I, p. 3.

C^nH^{2n-12}, la première étant celle du gaz des marais, ou des radicaux de MM. Kolbe, Wurtz, Frankland, ou du pétrole, de la formule générale C^nH^{2n+2}, et la seconde celle de la benzine C^nH^{2n-6}.

Messieurs, je viens d'exposer les résultats des recherches synthétiques; ils concordent parfaitement avec les synthèses pyrogénées de M. Berthelot[1]. D'après M. Berthelot, deux atomes d'hydrogène soit des deux hydrocarbures mis en présence, soit de l'un des deux, sont expulsés par l'action de la chaleur, et les résidus s'unissent; dans la réaction réalisée par M. Fittig, avec moi et avec ses autres collaborateurs, cette place est occupée transitoirement par le brome, qui à son tour est enlevé par le sodium, afin que les résidus puissent s'unir. L'action des matières oxydantes permet de régénérer des hydrocarbures synthétiques la benzine avec les carboxyles dérivant des groupes de substitution, c'est-à-dire les acides aromatiques. Cette réaction est aussi concluante que la synthèse elle-même; elle nous donne, par exemple, la certitude que le cymène de l'essence de cumin contient le reste de la benzine avec deux groupes alcooliques, dont l'un est le méthyle, et néanmoins le cymène n'a pas encore été obtenu par la synthèse (voir p. 208).

Messieurs, après avoir pris en considération les hydrocarbures, obtenus synthétiquement au moyen des bromures de radicaux alcooliques et aromatiques, vous me permettrez de vous exposer les résultats de quelques recherches faites récemment sur des hydrocarbures qui se rattachent intimement à ceux dont je viens de parler.

1. *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IX, p. 431, 445, 469. *Comptes rendus*, t. LXII, p. 905, 947; t. LXIII, p. 792, 835. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 385; t. LXVI, p. 624; t. LXVII, p. 846; etc. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIX, p. 272. *Suppl.*, t. VI, p. 247; t. CXLIX, p. 338, etc.

Ce sont les substances examinées récemment par MM. Glaser, Friedel, Berthelot. Dans la synthèse du toluène nous avons introduit le groupe CH^3 dans la benzine; dans celle de l'éthyle-benzine, c'est le groupe C^2H^5 qui remplace H dans C^6H^6, ou, ce qui revient au même, l'éthyle-benzine est de l'hydrure d'éthyle C^2H^6 où H est remplacé par C^6H^5. La même substitution se fait avec l'éthylène, hydrocarbure biatomique; il se forme de cette manière le *styrolène* $C^6H^5.C^2H^3$, que M. Berthelot a obtenu en effet en chauffant la vapeur de benzine avec l'éthylène, $C^6H^6 + C^2H^4 = C^6H^5.C^2H^3 + H^2$. Comme il se dégage H^2 dans cette réaction, on pouvait supposer que le styrolène prendrait également naissance avec la benzine et l'acétylène (éthylène moins H^2) par simple addition. C'est ce qui a lieu en effet. Nous reviendrons sur cette réaction intéressante.

Passons à l'hydrocarbure qui diffère du styrolène, comme celui-ci diffère de l'éthyle-benzine, c'est-à-dire par deux atomes d'hydrogène en moins :

$C^6H^5.C^2H^5$	$C^6H^5.C^2H^3$	$C^6H^5.C^2H$
Éthyle-benzine.	Styrolène.	Acéténylé-benzine[1].

M. Glaser[2] a obtenu l'acéténylé-benzine $C^6H^5C{-}CH$, en chauffant avec de l'eau en tube scellé l'acide phényle-propiolique[3] découvert par lui. Dans ces circonstances cet acide subit la même décomposition que l'acide cinnamique dont il dérive par perte de H^2. L'acide cinnamique donnant du styrolène ou plutôt

1. D'après la nomenclature de M. Hofmann (*Jahresbericht*, 1865, p. 413). Les auteurs l'appellent aussi acétylène-benzine ou acétylène phénylé, et M. Hofmann (*Zeitsch. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 162) appelle le groupe C^2H éthényle.

2. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XII, p. 152. *Zeitsch. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 97.

3. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 338. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 283 (1868).

du styrolène doublé, le distyrol de M. Erlenmeyer[1], l'acide de M. Glaser donne l'acétényle-benzine



$$C^6H^5.C \equiv C.COOH = C^6H^5.C \equiv CH + CO^2.$$

La même décomposition a lieu quand on chauffe le phényle-propiolate de baryte. M. Glaser a obtenu cet hydrocarbure encore d'une autre manière; il a retranché H^2 du styrolène, en y combinant Br^2 et en chauffant ce bromure avec la potasse alcoolique qui enlève $(HBr)^2$:

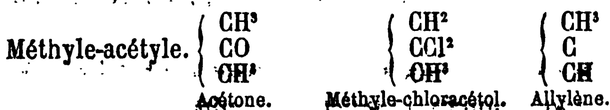


$$C^6H^5.C^2H^3Br^2 = C^6H^5.C^2H + 2HBr.$$

Bromure de styrolène. Acétényle-benzine.

M. Glaser avait annoncé la probabilité de la formation de cette substance dans les réactions pyrogénées et M. Berthelot[2] l'a trouvée immédiatement dans divers échantillons de styrolène, obtenus en chauffant la benzine avec des substances du groupe éthylique. Ce savant pense que le même hydrocarbure doit se rencontrer dans l'essence de houille.

M. Friedel[3] a obtenu l'acétylène phénylé par une méthode très-élégante qui a même permis d'obtenir des homologues et des analogues de cet hydrocarbure intéressant. M. Friedel se sert de la réaction qui lui a fourni l'allylène. En remplaçant dans l'acétone O par Cl^2 et en chauffant le chlorure ainsi obtenu avec la potasse, on enlève H^2 à l'acétone et il résulte de cette réaction la formation de l'allylène :



Méthyle-acétyle. $\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH^3\end{array}\right.$ Acétone. $\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CCl^2\\CH^3\end{array}\right.$ Méthyle-chloracétol. $\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C\\CH\end{array}\right.$ Allylène.

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXV, p. 122. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. V, p. 365 (1866).
2. *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 952. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér. t. V, p. 113.
3. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 123. *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1192.

En soumettant à l'action successive du perchlorure de phosphore et de la potasse des substances qui contiennent de l'acétyle et en même temps un autre radical, on obtient de l'acétylène dans lequel se trouve cet autre radical à la place qu'occupe le méthyle dans l'allylène.

M. Friedel est parti du méthyle-benzoyle ou le phényle-acétyle $\left\{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ CO \\ CH^3 \end{array}\right.$; en le traitant par PCl^5 il a obtenu le chlorure $\left\{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ CCl^2 \\ CH^3 \end{array}\right.$ qui a perdu par l'action de la potasse 2 HCl, et il en est résulté l'hydrocarbure de M. Glaser $\left\{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ C \\ CH \end{array}\right.$

Le phényle-acétylène est un liquide incolore, d'une odeur particulière; il bout à 139-140°, et il possède la propriété caractéristique de l'allylène et de l'acétylène de donner un précipité avec les solutions ammoniacales d'argent et de protochlorure de cuivre.

M. Friedel a préparé le propyle-acétylène en traitant de la même manière le méthyle-butyryle $\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CO \\ C^3H^7 \end{array}\right.$; l'hydrocarbure $\left\{\begin{array}{l} CH \\ C \\ C^3H^7 \end{array}\right.$ ou C^5H^8 donne naissance aux mêmes précipités et se distingue très-nettement de cette manière de son isomère, le *valérylène*, obtenu de l'amylène en lui faisant perdre de l'hydrogène.

Cette propriété de précipiter les sels d'argent et de cuivre est due sans doute à l'existence du groupe C — CH de l'acétylène, comme M. Friedel l'a fait re-

marquer. On ne sait pas si le seul groupe CH placé à l'extrémité du groupe moléculaire possède cette même propriété, comme on peut le présumer. Cette question serait tranchée si l'on réussissait à isoler le radical



éthylidène $\left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH \end{matrix} \right.$.[1]

Le manque de temps m'empêche de parler des produits de substitution des hydrocarbures, de ce domaine fertile que de nombreux travaux de MM. Hugo Mueller, Lesimple, et surtout de M. Jungfleisch et de M. Beilstein avec ses collaborateurs ont éclairé d'une manière remarquable.

Nous avons vu que le groupe aromatique C^6 sature 6 affinités dans les conditions ordinaires; mais il y a des cas où il fixe un plus grand nombre d'atomes: je n'ai besoin de rappeler que l'hexachlorure de benzine préparé par Mitscherlich[2] et l'acide hydrobenzoïque de M. Hermann[3]. M. Berthelot[4], comme on sait, a réussi à ramener des substances de tous les groupes différents au plus haut degré de saturation correspondant au terme C^nH^{2n+2}. M. Baeyer[5] a traité les hydrocarbures par l'iodure de phosphammonium, et il a obtenu des termes intermédiaires entre les substances saturées complétement, obtenues par M. Berthelot avec l'acide iodhydrique, et les hydrocarbures dont il est parti. Il a fait l'observation intéressante que l'entrée du méthyle dans le noyau facilite l'addition de l'hydrogène : la benzine n'en prend pas, le toluène en

1. Voir Tollens, *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXL, p. 242.
2. *Poggend. Annalen*, t. XXXV, p. 370.
3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 75. *Bull. soc. chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 124.
4. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IX, p. 8, 178 et autres. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 310.
5. *Deutsche chem. Gesellsch.*, 1868, 127. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 419 (1868).

15

prend, la diméthyle-benzine en prend davantage, etc. L'auteur tire des faits observés par lui d'autres conclusions intéressantes quant à l'influence de la position de ces méthyles dans la chaîne principale. Il serait trop long de les reproduire ici, et je me contente de citer les expériences analogues faites par MM. Graebe et Born [1] sur l'acide phtalique qui leur a donné avec l'amalgame de sodium l'acide hydrophtalique $C^8H^8O^4$.

Messieurs, le temps et peut-être les forces me feraient défaut, si j'avais la prétention de vous citer toutes les découvertes intéressantes qui ont été faites récemment dans le groupe des hydrocarbures aromatiques.

M. Berthelot a enrichi la science d'un grand nombre de résultats, dont je vous ai indiqué quelques-uns. M. Fritzsche aussi a travaillé beaucoup dans ce domaine; sa méthode de séparer les hydrocarbures au moyen de l'acide picrique ou de son réactif nouveau le binitro-oxyanthracène [2] est destinée à avoir une grande importance dans la séparation des différents hydrocarbures.

Mais vous me permettrez de vous exposer les résultats de quelques travaux qui ne concernent pas la benzine, mais deux autres hydrocarbures tirés du goudron de houille, et dont on avait présumé depuis longtemps les relations avec la benzine. Ce sont la *naphtaline* et l'*anthracène*.

Quelle est la structure de la naphtaline? Nous avons vu que la constitution de l'essence de cumin se révèle par les produits d'oxydation de cet hydrocarbure et une réaction semblable nous renseigne de la même manière quant à la naphtaline.

Cet hydrocarbure donne par l'oxydation l'acide phta-

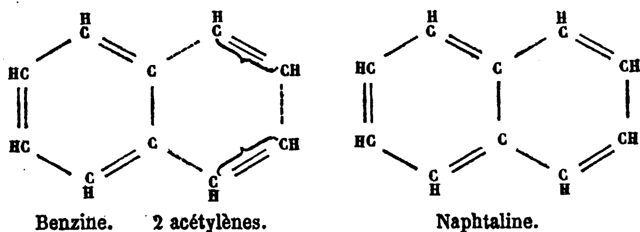
1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLII, p. 330. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 483.
2. *Mém. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg* (1868), t. XIII, p. 143. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. V, p. 114.

lique, qui à son tour se dédouble facilement en donnant de l'acide benzoïque et de la benzine; par conséquent il y a un groupe C^6 dans l'acide phtalique et dans la naphtaline, fait confirmé en effet par la naissance pyrogénée de la naphtaline qui, d'après M. Berthelot[1], se produit facilement quand on fait passer de la benzine avec de l'éthylène, de l'alcool, etc., à travers un tube chauffé au rouge. Mais quelle est la substance combinée avec la benzine?

La naissance de l'acide phtalique bibasique dans l'oxydation de la naphtaline indique que la naphtaline est de la benzine avec deux chaînes latérales qui par l'action de l'oxydant se transforment en carboxyle. La benzine moins H^2 c'est C^6H^4, et la différence de C^6H^4 et de $C^{10}H^8$ est C^4H^4, ce qui représente les groupes de substitution. C^4H^4 est égal au double de l'acétylène C^2H^2, et par conséquent la naphtaline est de la benzine (acétylène triplée) avec 2 nouveaux groupes d'acétylène.

Dans la benzine, les acétylènes sont combinés sous forme d'anneau, et il est probable que les 2 acétylènes nouveaux se réunissent d'une manière tout analogue.

Permettez, messieurs, que je construise la naphtaline de cette manière:



Benzine. 2 acétylènes. Naphtaline.

Qu'est-ce que nous voyons? Sans contrainte aucune ces deux chaînes latérales prennent le même aspect

1. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 309. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXLII, p. 257.

que la chaîne principale; la naphtaline contient deux groupes benzine dont les atomes du milieu sont communs[1]. Cette manière d'envisager la naphtaline a été employée pour la première fois par M. Erlenmeyer dans un grand mémoire sur le groupe aromatique; elle a été adoptée par M. Graebe, qui a cherché à lui donner une nouvelle base expérimentale[2].

Vous vous souvenez que M. Graebe admet que, dans la quinone $C^6H^4O^2$, les deux atomes d'oxygène sont combinés entre eux par une affinité réciproque ; ce chimiste propose le nom de *quinones* pour d'autres substances qui présentent la même particularité. MM. Graebe et Borgmann[4] ont préparé par exemple la toluquinone $C^6H^3\left\{\begin{array}{l} -CH^3 \\ -O \\ \ \ | \\ -O \end{array}\right.$ en oxydant l'alcool crésylique. On connaît quelques substances de ce genre qui dérivent de la naphtaline; cette dernière donne, comme l'a découvert Laurent, avec le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, deux acides, l'acide *chloroxynaphtalique* $C^{10}H^5ClO^3$ et l'acide perchloroxynaphtalique $C^{10}HCl^5O^3$; ces deux corps se transforment en acide phtalique par une oxydation prolongée[5]. Cherchons à nous rendre

1. Voici un des avantages principaux des modèles ou des formules graphiques: la formule C^6H^4 $(C^2H^2)^2$ ne dit absolument rien de la constitution intéressante de la naphtaline, tandis qu'un coup d'œil sur le modèle suffit pour nous la faire comprendre.

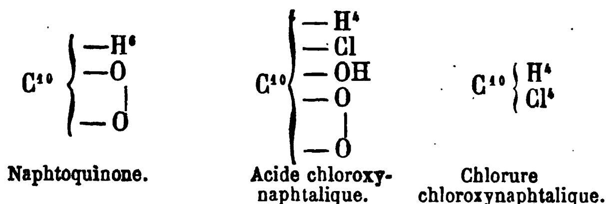
2. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 346.

3. M. Berthelot, dans une nouvelle communication intéressante (*Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 188 (1869), a constaté encore une fois que la naphtaline ne prend naissance en partant de la benzine qu'en présence de l'éthylène ou de l'acétylène, et que, par conséquent, elle ne peut pas renfermer deux noyaux benzéniques; mais personne n'a jamais énoncé qu'il y a deux groupes complets C^6, puisque les deux carbones du milieu sont communs aux deux anneaux.

4. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 118. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 424 (1868).

5. C'est une réaction qui est exploitée par MM. Depouilly dans la fabrication industrielle de l'acide benzoïque.

compte de la constitution de l'acide chloroxynaphtalique et du chlorure $C^{10}H^4Cl^4$ qui en résulte par l'action du pentachlorure de phosphore. M. Graebe, se fondant sur plusieurs réactions, pense que l'acide chloroxynaphtalique est la naphtoquinone dans laquelle un H est remplacé par Cl et un autre par OH :



Naphtoquinone. Acide chloroxynaphtalique. Chlorure chloroxynaphtalique.

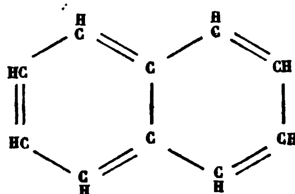
La réaction de l'acide chloroxynaphtalique avec le perchlorure de phosphore est tout à fait analogue à celle qui se passe entre la quinone et le même réactif. Il se forme de la naphtaline tétrachlorée ou plutôt, comme il se dégage en même temps du chlore [1], de la naphtaline pentachlorée. M. Graebe a soumis cette substance à une oxydation énergique et il a obtenu de cette manière un acide $C^8H^2Cl^4O^4$, qui rappelle par ses propriétés l'acide phtalique, qui perd avec la plus grande facilité une molécule d'eau pour se transformer en anhydride, propriété caractéristique de l'acide phtalique, de sorte qu'on peut envisager cet acide $C^8H^2Cl^4O^4$ comme de l'acide phtalique tétrachloré, qui comme l'acide phtalique contient le groupe C^6 de la benzine. Rappelons-nous à présent que, dans l'acide chloroxynaphtalique, il y a un anneau de benzine intact qui passe dans l'acide phtalique, tandis que l'hydrogène du second, substitué en partie par le chlore ou l'oxygène, attire l'action de l'agent oxydant, de sorte que ce second anneau se détruit dans cette réaction.

1. Le chlore qui correspond aux deux affinités réciproques des deux atomes d'oxygène qui sont combinés entre eux.

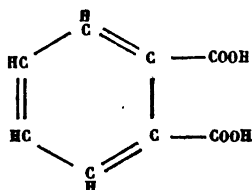
C'est ce même anneau qui, dans le chlorure de l'acide chloroxynaphtalique, ou la naphtaline pentachlorée, est combiné à quatre atomes de chlore, et nous le retrouvons encore dans l'acide phtalique tétrachloré, après la destruction du premier anneau. Et cet autre anneau est celui qui reste intact dans l'oxydation de l'acide chloroxynaphtalique.

Il nous reste donc des acides contenant le même groupe C^6, quand nous oxydons soit le groupe gauche, soit le groupe droit de la naphtaline, et la conséquence la plus naturelle qu'on peut tirer de ces faits, est la suivante : *les deux moitiés de la naphtaline sont identiques; elles sont formées d'anneaux benzéniques rattachés par le milieu.*

C'est sur cette formule de la naphtaline que M. Graebe s'appuie en énonçant que dans l'acide phtalique les deux carboxyles sont combinés à deux atomes voisins de la benzine; en parlant des acides téréphthalique et isophtalique, j'ai admis cette hypothèse par anticipation (p. 216).



Naphtaline.



Acide phtalique.

Nous avons vu qu'entre la benzine et la naphtaline il y a une différence de C^4H^2 qui s'explique par la presence de 2 fois le groupe acétylène. La même différence existe entre la naphtaline et un autre hydrocarbure du goudron de houille, l'*anthracène :*



Benzine.



Naphtaline.



Anthracène.

L'anthracène, découvert[1] par M. Anderson[2], étudié par MM. Fritzsche[3], Limpricht[4], Berthelot[5], se trouve dans les parties les moins volatiles du goudron et présente une grande analogie avec la naphtaline dans ses réactions; de sorte qu'on avait toujours soupçonné une certaine relation entre eux. Enfin, le résultat de quelques expériences modernes est venu appuyer ces suppositions, et MM. Graebe et Liebermann admettent que l'anthracène a une constitution très-semblable à celle de la naphtaline, et ils appuient cette opinion de la manière suivante :

M. Berthelot a obtenu de l'anthracène en chauffant du styrolène avec de la benzine, et, d'autre part, M. Limpricht l'a obtenu en décomposant le chlorure de benzyle par l'eau à 240°.

Le styrolène, d'après les expériences de M. Berthelot, est de la benzine additionnée d'un groupe acétylène; par conséquent, l'anthracène contiendrait deux groupes benzine avec un groupe acétylène, ce que M. Berthelot exprime par la formule $(C^6H^4)^2C^2H^2$.

Dans l'expérience de M. Limpricht, on retrouve aussi les 2 benzines, chacune avec un groupe latéral d'un atome de carbone; nous avons donc encore une fois les éléments de 2 groupes benzine et de l'acétylène.

1. MM. Dumas et Laurent (*Ann. de chim. et de phys.*, t. L, p. 186) ont obtenu une substance décrite sous le nom d'*anthracène;* d'après sa composition et ses propriétés, ce corps paraît être un mélange d'anthracène avec une autre substance; les auteurs donnent la formule $C^{16}H^{12}$, qui ne diffère guère de $C^{14}H^{10}$.

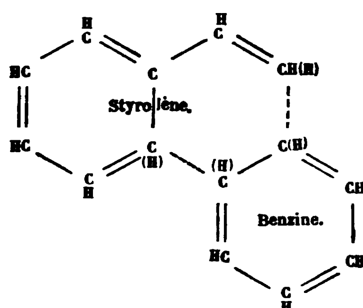
2. *Transact. Royal. soc. Edinb.*, t. XXII, part. 3, p. 681. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CXXII, p. 294.

3. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. CIX, p. 213. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VIII, p. 192 (1867).

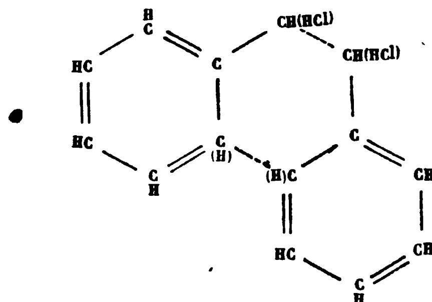
4. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 280. *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz, t. I, p. 340.

5. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 43 (1867). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 709.

Construisons à présent le modèle de l'anthracène d'après ces indications :



En retranchant deux fois H^2 des deux hydrocarbures mis en présence, et en réunissant les affinités mises en liberté de cette manière, nous obtiendrons l'anthracène $C^{14}H^{10}$. Nous arrivons au même résultat avec la réaction de M. Limpricht : 2 molécules de chlorure de benzyle perdent H^2



et $(HCl)^2$, et nous arrivons au même type. Et qu'est-ce que nous voyons? On construit sans peine une forme composée de 3 chaînes benzine dont les atomes de contact sont communs; il s'établit de cette manière la différence de C^4H^2 entre la benzine et la naphtaline de même qu'entre la naphtaline et l'anthracène. L'hydrocarbure supérieur peut se dériver de l'hydrocarbure inférieur par l'entrée de 2 acétylènes.

L'anthracène, comme la benzine et la naphtaline, forme des produits de substitution analogues à ceux que nous venons de considérer; les auteurs en ont préparé un grand nombre. Nous n'allons considérer ici qu'un seul de ces dérivés, qui a excité depuis longtemps l'attention des chimistes et dont, grâce à des travaux nombreux, la constitution a été enfin découverte; de sorte qu'il a été possible de le préparer artificiellement. Il s'agit de l'*alizarine,* matière colorante de la garance. D'après les analyses de MM. Wolff et Strecker, on lui donnait la formule $C^{10} H^{6} O^{3}$ qui en faisait un dérivé de la naphtaline. En même temps, les chimistes étaient frappés des relations qui semblaient exister entre la composition de l'acide chloroxynaphtalique et celle de l'alizarine $C^{10} H^{6} O^{3}$.

Il était naturel de tenter des expériences pour remplacer le chlore par l'hydrogène naissant, afin d'obtenir la précieuse matière colorante de la garance. M. Strecker[1] a fait cette expérience sans obtenir de résultat.

M. Roussin[2] a obtenu en effet un corps $C^{10} H^{6} O^{3}$, mais dont les propriétés étaient différentes de celles de l'alizarine. MM. Martius et Griess[3], de même, ont obtenu une substance $C^{10}H^{6}O^{3}$; mais celle-ci aussi est bien différente de l'alizarine.

De nouvelles analyses de l'alizarine avaient engagé M. Strecker[4] à transformer la formule $C^{10}H^{6}O^{4}$ en $C^{14}H^{8}O^{4}$, qui s'accorde mieux avec le résultat de la combustion. Par conséquent, l'alizarine ne dérive pas de la naphtaline, mais de l'autre hydrocarbure du gou-

1. *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXV, p. 11. *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz, t. I, p. 142.
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 263.
3. *Journal de pharm.* (3), t. XL, p. 120.
4. *Annalen der Chemie u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 375. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. V, p. 389 (1866).

dron de houille, de l'*anthracène* $C^{14}H^{10}$, ce qu'il restait à prouver par l'expérience.

C'est ce qu'ont fait MM. Graebe et Liebermann[1]; ils se sont servis de la réaction découverte par M. Baeyer[2], qui consiste à chauffer les substances oxygénées avec la poussière de zinc. Le zinc s'empare de l'oxygène en formant de l'oxyde de zinc, et les substances les plus stables sont désoxydées. Le phénol, par exemple, donne de la benzine.

En chauffant l'alizarine avec la poussière de zinc, les auteurs ont obtenu en effet, non de la naphtaline, mais de l'anthracène[3] identique avec celui retiré de la houille par MM. Anderson, Limpricht, Fritzsche, Berthelot, et ils ont prouvé de cette manière que l'alizarine dérive de l'anthracène; par conséquent, sa formule est $C^{14}H^{8}O^{4}$, comme M. Strecker l'avait indiqué, et les auteurs ont appuyé cette formule par de nombreuses analyses. La non-réussite des expériences entreprises dans le but de transformer l'acide chloroxynaphtalique, dérivé de la naphtaline, en alizarine s'explique ainsi d'une manière bien naturelle.

MM. Graebe et Liebermann ont annoncé, il y a quelque temps, qu'ils ont réussi à préparer l'alizarine artificielle, en partant de l'anthracène, et tout récemment leur procédé a été publié[4].

Les auteurs commencent l'opération par la préparation de l'anthraquinone, substance décrite déjà sous le nom d'oxyanthracène par M. Anderson[5] et qui se forme facilement par l'action des acides chromique ou azo-

1. *Loc. cit. Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 259 (1869).
2. *Ann. chem. u. Phar.*, t. CXL, p. 295.
3. *Deutsche chem. Gesellsch.*, 1868, p. 49. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 179.
4. *Moniteur scientif. de Quesneville*, t. XI, p. 384 (1869). *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 516. *Deutsche chem. Gesellsch*, 1869, p. 332.
5. *Loc. cit.*

tique sur l'anthracène. Ensuite on fait réagir le brome sur l'anthraquinone ; il entre deux atomes de brome et il se forme la substance $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2}$ qui, par l'action de la potasse, échange le brome contre l'hydroxyle, en formant la bihydroxyanthraquinone $C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$ ou l'alizarine.

L'alizarine n'est pas la seule substance connue depuis longtemps qui dérive de l'anthracène : MM. Graebe et Liebermann[1], en soumettant la *purpurine*, qui a pour formule $C^{14}H^{8}O^{5}$ d'après les analyses de M. Schützenberger[2] et de M. Strecker[3], à l'action réductrice de la poussière de zinc, ont obtenu également de l'anthracène, et par conséquent la purpurine est de l'oxyalizarine ou de la *trioxyanthraquinone*.

Une monoxyanthraquinone existe également. Il me paraît au moins que le *morindon* décrit par M. Stenhouse[4] et par M. Stein[5] possède cette constitution. Sa composition est $C^{14}H^{8}O^{3}$ d'après les analyses de M. Stein, et ses réactions viennent confirmer ma supposition.

En soumettant d'autres matières colorantes à l'action de la poussière de zinc, les deux chimistes ont obtenu tantôt de l'anthracène, tantôt d'autres hydrocarbures.

En terminant, messieurs, je me permets d'appeler votre attention sur les progrès remarquables que les dernières années ont amenés, quant à la connaissance

1. *Deutsche chim. Gesellsch.*, 1869, p. 104. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 178.
2. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. IV, p. 12 (1865). *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 508.
3. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. IV, p. 264. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 259.
4. *Journ. of. the chem. soc.*, 2e sér., t. II, p. 333. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 137 (1866).
5. *Journ. f. pract. Chem.*, t. XCVII, p. 234. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 434 (1867).

de cette branche de la chimie organique dont j'ai eu l'honneur d'entretenir la Société.

Il y a peu de temps, on se contentait de dire que les réactions pyrogénées sont des réactions à part qui, ainsi que la constitution des corps qui y prennent naissance, nous sont absolument inconnues.

Il n'en est plus ainsi. Les réactions qui se passent dans les foyers et dans les cornues à gaz où se fait le goudron de houille, matière première de toutes ces nombreuses substances, ont été éclairées d'une manière extrêmement simple par les recherches ingénieuses de M. Berthelot, qui, en mettant en présence les unes ou les autres des substances qui naissent dans le procédé compliqué de la distillation sèche, a réussi à obtenir la série complète des hydrocarbures de la houille.

Les recherches synthétiques ont établi la structure de ces substances d'une manière encore plus incontestable en les composant de toutes pièces, comme nous l'avons vu.

Ces résultats, ainsi que la préparation artificielle de l'alizarine, sont un triomphe de la science; issus de travaux et de considérations purement théoriques, ils démontrent de nouveau la puissance de cette méthode de recherche qui tâche d'élever des théories sur les faits connus et de contrôler ensuite ces théories par l'expérience.

Elle démontre aussi la vérité des idées admises par un grand nombre de chimistes sur la tétratomicité du carbone, et les formules et les modèles que j'ai eu l'honneur de vous montrer en sont une application immédiate.

Ces idées ne sont pas restées stériles; elles ont déjà porté leurs fruits, et nous espérons qu'elles seront encore une source féconde de précieuses découvertes.

HYDROCARBURES DE LA SÉRIE DE LA BENZINE.

C^6H^6	Benzine 80°-80°,5							
C^7H^8	Toluène 111°	$C^6H^5CH^3$						
C^8H^{10}	Éthyle-benzine 133-135°	$C^6H^5C^2H^5$	Méthyle-toluène 139°	$CH^4\{CH^3, CH^3\}$ (Xylène de la houille)				
			Isoxylène 138°	$C^6H^4\{CH^3, CH^3\}$ (Xylène de la houille)				
			Orthoxylène 140-141°	$C^6H^4\{CH^3, CH^3\}$ (Xylène de la houille)				
C^9H^{12}	Propyle-benzine 157°	$C^6H^5C^3H^7$	Éthyle-toluène 159-160°	$C^6H^4\{CH^3, C^2H^5\}$	Triméthylebenzine 165-166°	$C^6H^3\{CH^3, CH^3, CH^3\}$ (Isocumène de la houille.)		
	Isopropyle-benzine (cumène) 151°	$C^6H^5C^3H^7$			Mésitylène 163°	$C^6H^3\{CH^3, CH^3, CH^3\}$ (Isocumène de la houille.)		
$C^{10}H^{14}$			Propyle-toluène 178-179°	$C^6H^4\{CH^3, C^3H^7\}$	Éthyle-xylène 183-184°	$C^6H^3\{CH^3, CH^3, C^2H^5\}$	Tétraméthylebenzine Durène 189-191°	$C^6H^2\{CH^3, CH^3, CH^3, CH^3\}$
			Isopropyle-toluène (cymène) 178-179°	$C^6H^4\{CH^3, C^3H^7\}$				
			Diéthyle-benzine 178-179°	$C^6H^4\{C^2H^5, C^2H^5\}$				
$C^{11}H^{16}$	Amyle-benzine 193°	$C^6H^5C^5H^{11}$						
	Diéthyle-toluène 178°	$C^6H^5CH\{C^2H^5, C^2H^5\}$						
$C^{12}H^{18}$			Amyle-toluène 213°	$C^6H^4\{CH^3, C^5H^{11}\}$				
$C^{13}H^{20}$					Amyle-xylène 232-233°	$C^6H^3\{CH^3, CH^3, C^5H^1\}$		

Il existe encore le *laurène* de MM. Fittig, Koebrich et Jilke, l'*hexyle-benzine* de M. Williams [1] et l'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ de M. Holtmeyer [2].

1. *Chem. News*, t. XIII, p. 73. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. II, p. 223.
2. *Zeitschr. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 689. *Bull. soc. chim.*, nouv. sér., t. X, p. 39 (1868).